



## Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

### SÍNTESIS DEL CATALIZADOR SBA-15-Cu Y SU USO EN LA OBTENCIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias e  
Ingeniería de Materiales

Presenta

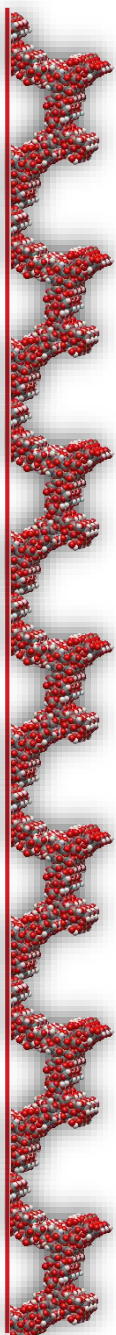
I.Q. MARCOS ORLANDO CORTES GERARDO

Matrícula: 2161800104

Trimestre 18-P

Asesores

DR. GUILLERMO E. NEGRÓN SILVA  
DRA. DEYANIARA ÁNGELES BELTRÁN



## **Resumen**

Los materiales mesoporosos SBA-15-Cu preparados por el método de impregnación, impregnación-calcinación y funcionalización-complejo metálico, fueron evaluados como catalizadores, en la síntesis del compuesto 1-bencil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol, mediante una reacción de cicloadición (Huisgen) multicomponentes, utilizando como material de partida los productos comerciales etinilbenceno, azida de sodio y cloruro de bencilo. Posteriormente el 1,2,3-triazol se hizo reaccionar con yoduros de alquilo (metilo y alquilo) etilo obteniéndose las correspondientes sales de triazolio de N-alquilación con yoduro de metilo y yoduro de.

Se comparó la actividad de los catalizadores SBA-15 con Cu, se obtuvo un mayor rendimiento cuando se utilizó el material preparado por impregnación, el que se recuperó por filtración y se reutilizó en un ciclo más de reacción. Los catalizadores se caracterizaron usando las técnicas de difracción de rayos X de polvo (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica (TEM, STEM), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), fisisorción de nitrógeno y espectroscopia de infrarrojo (IR) y los productos orgánicos por resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y carbono 13, y espectroscopia de infrarrojo (IR).

## **Palabras clave**

Materiales mesoporosos, HTEM, SBA-15, Huisgen, 1,2,3-triazol, difracción, sales de triazolio.

## Índice de contenido

1	Introducción .....	6
2	Antecedentes .....	7
2.1	SBA-15: Estructura, propiedades y usos .....	7
2.2	Catalizadores soportados .....	9
	Métodos de impregnación .....	9
2.3	Reacciones regioselectivas .....	10
	Reacciones multicomponentes (MCR).....	10
2.4	Líquidos iónicos: Estructura, propiedades y aplicaciones.....	11
2.5	Obtención de líquido iónico a partir de 1,2,3-triazol.....	12
3	Objetivo general .....	12
3.1	Objetivos específicos.....	12
4	Metodología .....	13
4.1	Síntesis de los materiales catalíticos.....	13
	Síntesis de soportes.....	13
	Obtención de SBA-15-Cu-SA, complejo metálico .....	15
	Obtención de catalizadores impregnados: SBA-15-Cu-SC y SBA-15-Cu-SASC .....	16
	Obtención de catalizadores calcinados: SBA-15-Cu-CC y SBA-15-SACC .....	17
4.2	Obtención del 1,2,3- triazol y las respectivas sales del triazol .....	17
4.3	Recuperación, reactivación y reutilización de los materiales SBA-15-Cu-SC y SBA-15-Cu-SA.....	18
5	Resultados .....	19
5.1	Caracterización de materiales.....	19
	Caracterización por difracción de rayos X: Funcionalización orgánica y complejo Cu II.....	19
	Caracterización por fisisorción de nitrógeno.....	24
	Caracterización por SEM-HTM-STEM, SEM-EDS.....	27
	Análisis químico elemental por SEM-EDS .....	35
	Análisis químico elemental por mapeo SEM-EDS .....	38
	Caracterización por FTIR .....	40
5.2	Obtención de 1,2,3-triazol y reutilización de catalizadores.....	40
5.3	Obtención de sales de triazolío .....	42
	Caracterización por FTIR .....	43

	Caracterización por RMN.....	43
	Caracterización por análisis térmico.....	46
6	Conclusiones .....	47
7	Referencias .....	47

## **Agradecimientos**

A la Universidad Autónoma Metropolitana por ser parte esencial de formación en mi desarrollo profesional.

A mis asesores el Dr. Guillermo Negrón y la Dra. Deyanira Ángeles por permitirme ser parte del grupo de investigación en el prestigioso laboratorio de química de materiales UAM-A ya que dota de la suficiente infraestructura para realizar este proyecto.

A los responsables de laboratorio interdisciplinario de electroquímica y materiales, así como del Laboratorio de Procesos Catalíticos por permitir el alojamiento temporal para no detener la investigación.

Al Dr. Miguel Yacamán por aceptarme como parte de su prestigioso grupo de investigación en una estancia por 6 meses y hacer uso de la infraestructura en UTSA en el Laboratorio de Nanoostructuras y el Centro de Microscopia Avanzada Kleberg.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por las becas No. 597694 y CB2015/255819 y la beca mixta 726934 para estancia en el extranjero.

## **Dedicatorias**

A mi familia

# 1 Introducción

Los materiales mesoporosos se han utilizado exitosamente como soportes por su gran área específica como soportes para la dispersión de sitios activos de distinta naturaleza, cuya actividad catalítica depende del método de síntesis. Los materiales tipo MCM y SBA son familias importantes de soportes basados en polimorfos de óxido de silicio, de este último específicamente el SBA-15 contiene poros de entre 5 a 10 nm y espesor de pared de aproximadamente 3 a 5 nm con áreas específicas superiores a 600 m<sup>2</sup>/g. Los grupos terminales silanoles de este tipo de sílices ofrecen ventajas destacables, ya que se pueden modificar, mediante el anclaje de grupos funcionales orgánicos abriendo amplias posibilidades de nuevos materiales híbridos inorgánicos-orgánicos.

En catálisis heterogénea los catalizadores sólidos mesoporosos con metales soportados son una alternativa muy viable debido a la buena dispersión del metal en la superficie y la baja cantidad de metal presente u otro activo comparados con los catalizadores másicos (MoS<sub>2</sub>, alambres de Rh-Pt, esferas de Ag<sup>0</sup>), la facilidad de recuperación que presentan ya que al encontrarse en fases diferentes es por métodos físicos simples como filtración, decantación o centrifugación.

Mediante la reacción “Click” de cicloadición [1] entre una azida orgánica y un alquino terminal y catalizada por cobre, CuAAC por sus siglas en inglés, se obtiene el heterociclo 1,2,3-triazol 1,4-disustituido de manera regioselectiva y con buenos rendimientos en condiciones estándar de presión y temperatura, Figura 1.

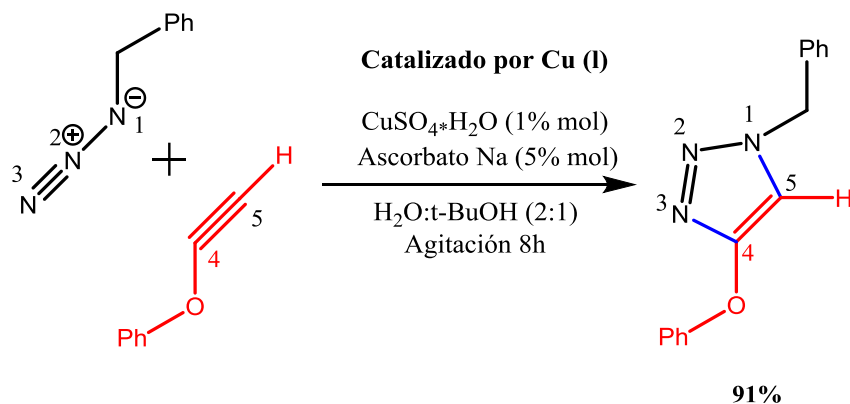


Figura 1. Reacción CuAAC de Huisguen-Medal-Sharpless.

Si la azida orgánica se genera in “situ” la reacción “Click”, [2] se cataloga como una reacción multicomponente, (MCR por sus siglas en inglés), Figura 1.

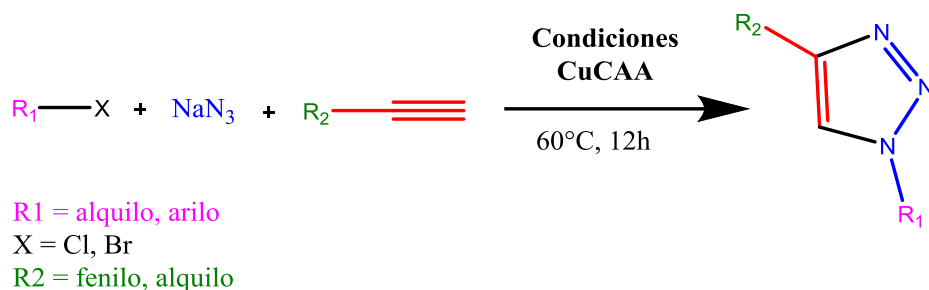


Figura 2. Síntesis de 1,2,3-triazol 1,4-disustituido mediante una reacción multicomponente.

Los líquidos iónicos se han usado recientemente como sustitutos de disolventes incluso como catalizadores, pues dependiendo de la naturaleza del mismo y de sus precursores, poseen propiedades específicas como alto punto de descomposición y baja o nula presión de vapor. Una gran familia de líquidos iónicos se puede obtener a partir de imidazoles o triazoles, mediante una *N*-alquilación [3].

En el presente trabajo se realizaron tres síntesis de materiales SBA-15, los que al ser modificados dieron lugar a la formación de cinco catalizadores: dos impregnados con nitrato de cobre, dos impregnados y calcinados, y uno funcionalizado con complejo de cobre. Los sólidos fueron evaluados en la síntesis de un 1,2,3-triazol 1,4-disustituido, mediante la reacción Huisgen multicomponente. Tanto los soportes como los catalizadores fueron debidamente caracterizados, al igual que el triazol obtenido y las respectivas sales iónicas.

## 2 Antecedentes

### 2.1 SBA-15: Estructura, propiedades y usos

En 1998 Dongyuan Zhao, Stucky y colaboradores sintetizaron por primera vez el material SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15) utilizando tribloques de copolímeros anfifílicos como agentes directores de estructura con tamaños de poros de hasta 30 nm, donde el plano con mayor distancia interplanar (100) oscila entre 7.4 a 32nm, con tamaño de poros de 4.6 a 30 nm, con paredes de sílice entre 3.1 a 6.4 nm [4], Figura 3. Esta sílice mesoporosa con estructura hexagonal plana tiene un área específica de 400 a 900 m<sup>2</sup>/g. [5]

Las características mencionadas previamente dotan de importantes aplicaciones al material SBA-15 para que tenga diversos usos en diferentes disciplinas como la producción de hidrógeno por desintegración de metano [6], en la cual el enlace Si-C es la parte indispensable en el proceso presentando buena estabilidad térmica y resistencia al envenenamiento.

También se ha reportado que el SBA-15 con nanopartículas de Au resultó activo en la degradación fotocatalítica de la Atracina [7], un herbicida soluble en agua y por tanto propenso a contaminar mantos acuíferos. Como soporte de catalizador bifuncional en la isomerización de *n*-hexano [8], en el cual se comparan dos métodos de síntesis para incorporación del activo, uno por mezcla mecánica en medio ácido (Pt-W-O) y otro por impregnación con Pt. Al adicionarle

$\text{Tb}^{+3}, \text{Yb}_2\text{O}_3$  mediante el método de fase sólida de alta temperatura se obtuvo un compuesto con propiedades luminiscentes [9].

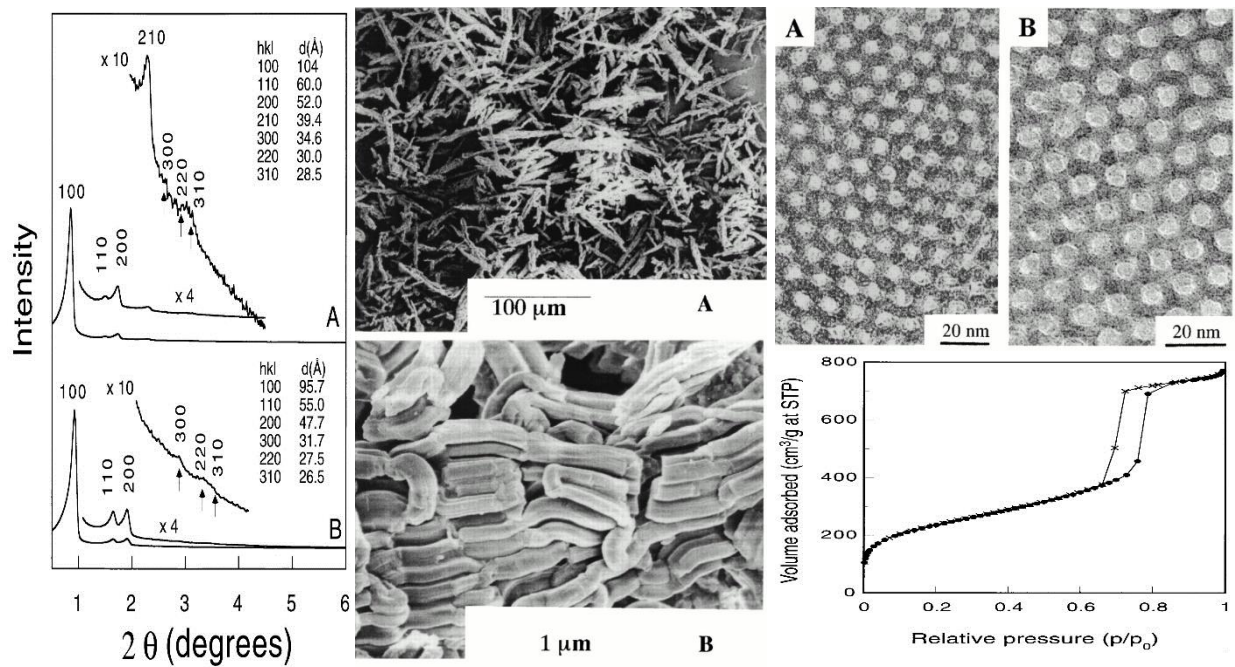


Figura 3. Un difractograma típico del SBA-15 (**A** indica sin calcinar, **B** calcinada), la imagen del centro se observan micrografías de HTEM, la figura de la derecha muestra una isoterma tipo 4 común de materiales mesoporosos, imágenes tomadas de Dongyuan Zhao, Stucky et al [4].

En la técnica “nanocasting” se emplean orientadores de estructura sólidos para el diseño de materiales altamente porosos con propiedades multifuncionales, mediante esta técnica el SBA-15, el MCM-41 y otros mesoestructurados sirven como plantilla para la producción de carbono nanoestructurado [10].

Material	Estructura	Surfactante
SBA-1	Cúbica	$S^+X^-I^+$
SBA-2	Hexagonal tridimensional	$S^+X^-$ germinal
SBA-3	Hexagonal plana	$S^+X^-I^+$
SBA-6	Hexagonal tridimensional	$S^+X^-$
SBA-8	Rómbica	$S^+X^-$ germina
SBA-11	Cúbica	$S^0H^+X^-I^+$
SBA-12	Hexagonal tridimensional	$S^0H^+X^-I^+$
SBA-14	Cúbica	$S^0H^+X^-I^+$
SBA-15	Hexagonal plana	$S^0H^+X^-I^+$
SBA-16	Cúbica	$S^0H^+X^-I^+$

Tabla 1. Se enlista una serie de materiales SBA-15 mostrando los diferentes tipos de estructura y el tipo de surfactante empleado en la síntesis, tabla tomada de tesis de I. Salaverría Rodríguez [11].



## 2.2 Catalizadores soportados

La adición de metales de transición a soportes porosos con fines catalíticos mediante algún método de impregnación, dota de distintas propiedades superficiales al nuevo material impregnado, mejorando su actividad y selectividad, pues en función del método de impregnación se puede mejorar la dispersión del sitio activo en el soporte y así reducir la cantidad de metal comparada con otros tipos de catalizadores como el caso de másicos, por ejemplo.

### Métodos de impregnación

La impregnación de sitios activos en soportes es una técnica rápida, fácil y económica. El contacto de la sal o sales metálicas con el soporte, generalmente ocurre en medio acuoso, para posteriormente secar el material y dependiendo el caso, puede ser calcinado para obtener el óxido metálico correspondiente con la eliminación de los precursores de la sal. También, el metal oxidado se puede reducir en atmósfera de  $H_2$ . En la Figura 4, se muestran diferentes métodos de impregnación. En este trabajo se utilizó el método de impregnación húmeda en medio básico pues en éstas condiciones se forma un complejo de cobre que a su vez ayuda a una alta dispersión.

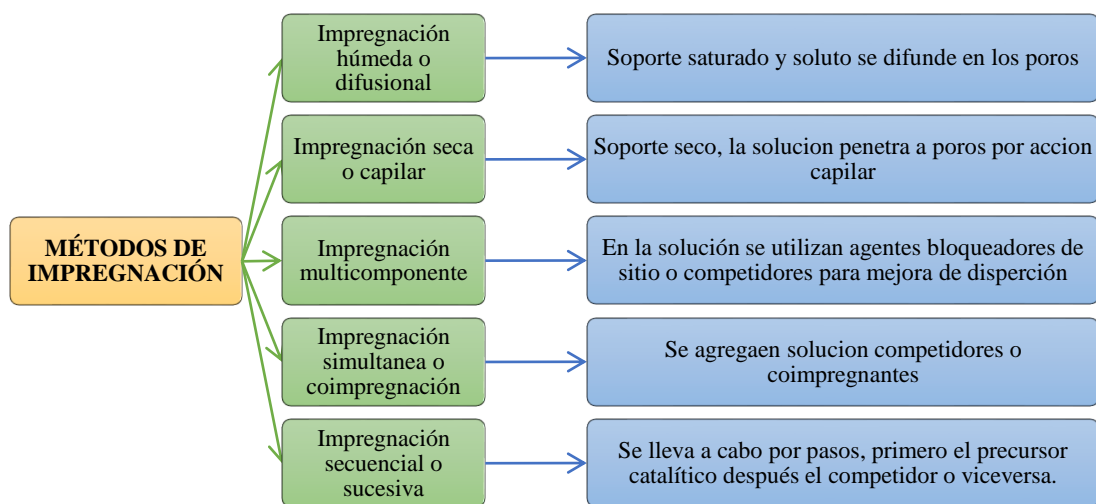


Figura 4. Clasificación de los métodos comunes de impregnación.

Se llevó a cabo la síntesis regioselectiva de 1-bencil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol **4** Figura 5, [12] asistida por microondas, usando como catalizador heterogéneo al hidróxido doble laminar Cu/Al y su correspondiente óxido mixto Cu(Al)O, en presencia y ausencia del agente reductor ascorbato de sodio, obteniéndose un mayor rendimiento con Cu(Al)O en presencia de ascorbato.

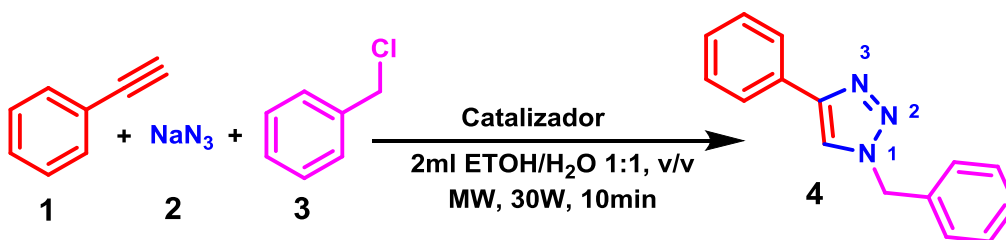


Figura 5. Síntesis de 1-bencil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol asistida por microondas.

## 2.3 Reacciones regioselectivas

En una reacción regioselectiva es en la cual se tiene una preferencia en el rompimiento o creación de un enlace con una dirección en particular de entre las demás posibilidades, las rutas en las que sigue la dirección una reacción se pueden visualizar en un gráfico tridimensional, Figura 6, así como los posibles estados de transición. Mediante la reacción de cicloadición 1,3-azida-alquino catalizada por cobre se acelera la reacción, la fuente de cobre (I) puede obtenerse a partir de sales de cobre, también de la reducción *in situ* de sales de cobre (II) por ascorbato. Así como también mezclas de especies de cobre (II) y cobre (0). La reacción muestra una regioselectividad hacia el regioisómero 1,4 del 1,2,3-triazol con buenos rendimientos [13], análogo a lo reportado por Sharpless y colaboradores [14].

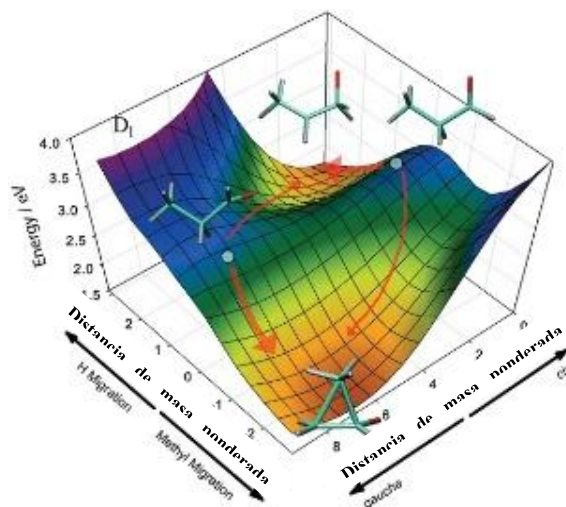
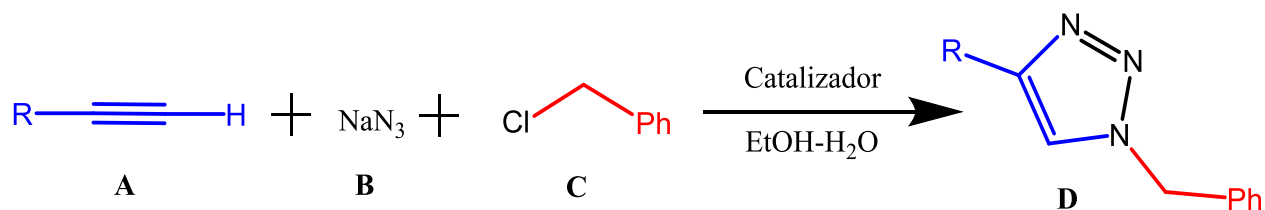


Figura 6. En el gráfico se muestran los posibles estados de transición de una reacción en superficie de energía potencial.

## Reacciones multicomponentes (MCR)

Una reacción multicomponente (MCR) se define como un proceso en el cual tres o más reactivos forman un producto a través de un único mecanismo. Las reacciones multicomponentes muestran varias ventajas, una de las más importantes es la economía atómica en la obtención de

productos complejos a partir de moléculas sencillas. Un ejemplo de reacciones MCR es la reacción de Huisgen la cual se lleva a cabo entre un alquino **A**, azida de sodio **B** y cloruro de bencilo **C** catalizada por cobre (I) para la obtención del 1,2,3 triazol **D**, Figura 7.



**R = fenilo, alquilo, haluro**

Figura 7 Reacción de MCR para la obtención de un triazol. Esquema tomado de D. Mendoza-Espinosa, Guillermo E. Negrón-Silva et al [3].

## 2.4 Líquidos iónicos: Estructura, propiedades y aplicaciones

Recientemente, los líquidos iónicos han captado la atención al sector industrial por la necesidad de satisfacer la demanda de nuevos procesos, que impliquen el reúso de disolventes [15], lo que significa un gran aporte a la química verde.

Los líquidos iónicos (LI) son sales orgánicas, donde el catión es orgánico y el anión inorgánico, que generalmente tienen un punto de fusión por debajo de los 100 °C hasta temperatura ambiente. El punto de fusión es una característica del LI principalmente debida a la simetría de cationes u aniones que lo integran, también al incrementar la cadena del catión se verá disminuido el punto de fusión [16]. La densidad es poco afectada por el incremento de la temperatura. Entre las propiedades de los LI que más se destacan se encuentran una presión de vapor nula, alta conductividad, ausencia de inflamabilidad, alta polaridad, gran estabilidad química y térmica, y comportamiento de disolvente miscible [17].

Los cationes más frecuentes son compuestos que contienen nitrógenos sustituidos de manera asimétrica [18]. La modificación del anión o catión suele crear un cambio en las propiedades del LI tales como: polaridad, hidrofobicidad y viscosidad, se dice que son llamados disolventes a la medida. Se han reportado a la fecha más de  $10^{18}$  combinaciones posibles de aniones con cationes donde la mayor parte de las investigaciones de han enfocado en la clasificación de los apróticos.

Los líquidos iónicos también son utilizados en catálisis homogénea para síntesis orgánica e inorgánica, separación, transporte, y purificación de gases, almacenamiento y conducción de energía en celdas solares, dispositivos electrónicos, baterías, extracciones en la industria farmacéutica (nitrofurantoína, paracetamol e ibuprofeno) [19] [20]. En la Figura 8 se muestra una clasificación de los líquidos iónicos, de acuerdo a Clare et al [18].

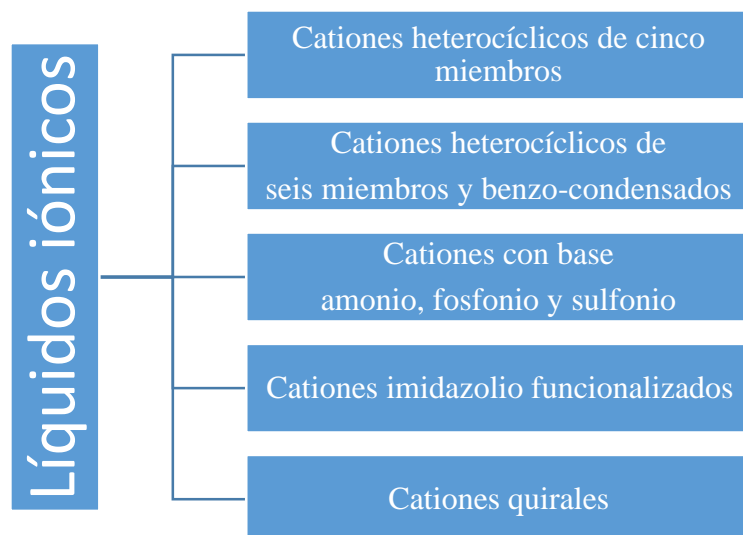


Figura 8. Clasificación de líquidos iónicos de acuerdo a la estructura de cationes.

## 2.5 Obtención de líquido iónico a partir de 1,2,3-triazol

Mediante la *N*-alquilación utilizando yoduro de metilo como electrófilo el 1,2,3-triazol 1,4-disustituido se transforma en el 3-alkil-1,2,3-triazolio correspondiente. En algunos casos puede ser utilizado la metátesis para poder intercambiar el anión alquilante [21].

## 3 Objetivo general

Demostrar que los catalizadores mesoporosos SBA-15 dopados con cobre, por tres diferentes procedimientos (impregnación, impregnación-calcinación y funcionalización con un complejo de Cu) son eficientes catalizadores heterogéneos en la síntesis de 1,2,3-triazol 1,4 disustituido, producto intermedio en la obtención de sales orgánicas de triazolio, que pueden exhibir propiedades de líquidos iónicos.

### 3.1 Objetivos específicos

- 1) Sintetizar por impregnación el catalizador SBA-15-Cu.
- 2) Obtener por impregnación seguido de calcinación el catalizador SBA-15-Cu.
- 3) Preparar por funcionalización con complejo de cobre el catalizador SBA-15-Cu.
- 4) Caracterizar los catalizadores SBA-15-Cu.
- 5) Evaluar los catalizadores en la síntesis de 1-bencil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol
- 6) Identificar el 1-bencil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol.

- 7) Preparar las sales orgánicas yoduro de 1-bencil-3-metil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazolio y yoduro de 1-bencil-3-etil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazolio.
- 8) Identificar las sales orgánicas.
- 9) Recuperar, reactivar y reutilizar el catalizador con mayor rendimiento, en dos ciclos de reacción.

## 4 Metodología

### 4.1 Síntesis de los materiales catalíticos

Se realizaron tres síntesis de soportes SBA-15 para posteriormente ser modificados vía impregnación húmeda con diferentes cargas de cobre, así como posteriormente fueron calcinados (óxido cúprico), otro soporte fue modificado vía funcionalización para la formación de un complejo metálico de Cu. Se muestra en la Figura 9 el esquema de modificación de cada soporte para obtener cada catalizador.

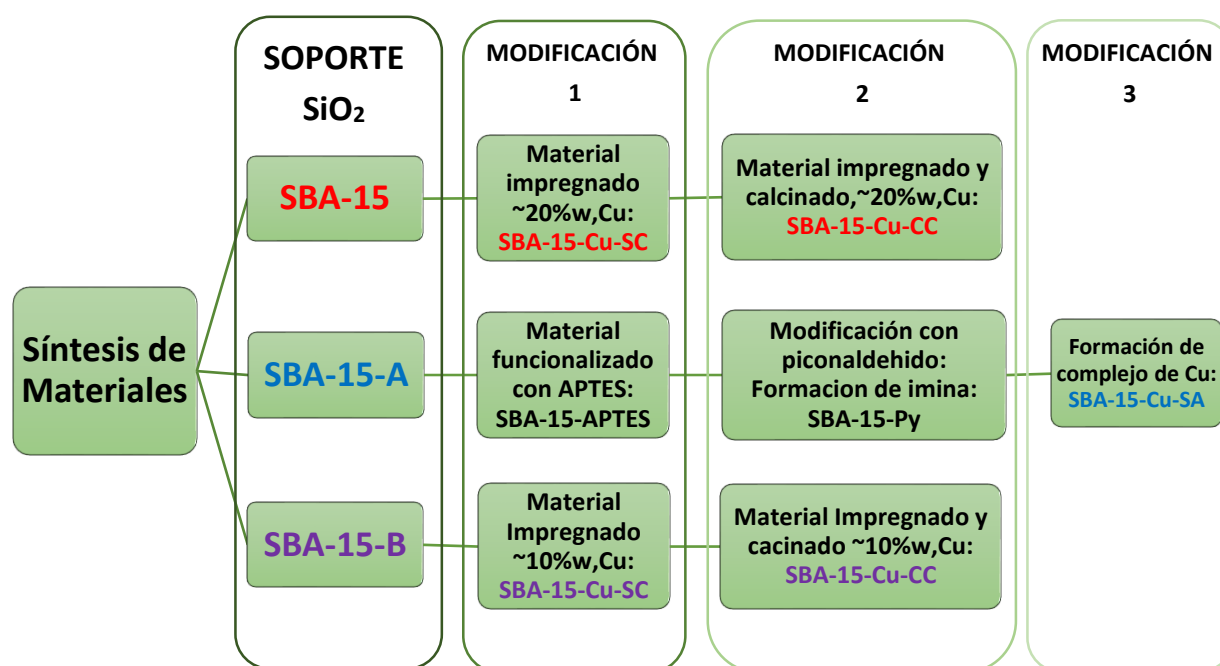


Figura 9. Esquema de materiales sintetizados, así como el proceso en la obtención de los correspondientes catalizadores, cada color corresponde a cada soporte que se modificó para obtener el correspondiente catalizador.

### Síntesis de soportes

**SBA-15:** Para la síntesis del soporte etiquetado como SBA-15 se utilizó el copolímero tribloque *Pluronic P123*, ( $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ) de Basf, como agente director de estructura. Para la fuente de silicio fue utilizado Tetraetilortosilicato (TEOS 98% Aldrich). En un vaso de precipitado se mezclaron 10 g de Pluronic P123 con 296 mL de HCl (2M) a 35 °C con agitación por 4 h hasta

la disolución, se agregó por goteo 20 g de TEOS con intensa agitación. El gel se traspasó a un bote de PTFE a 95 °C por 72 h, el sólido fue filtrado y lavado con 4L de agua desionizada, finalmente el sólido SBA-15 se calcinó a 550 °C por 6 h con una rampa de calentamiento de 0.8 °C/min, de forma análoga como fue reportado por Medina-Mendoza [22], en la Figura 10 se muestra proceso general.

**SBA-15-A:** En un vaso de precipitado de 250mL se mezclaron 4g de *Pluronic P123*, ( $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ) y 120 mL de HCl (2M) posteriormente se adicionaron 15 mL de  $H_2O$  a 35°C con agitación por 4h hasta la disolución, se agregó por goteo lento 8.65 g de TEOS (9.27 mL) con intensa agitación. El gel se coloca a 95°C por 48h en un bote de PTFE dentro de un autoclave de acero inoxidable, el sólido se filtra con papel malla 40  $\mu m$  y se lava con 200 mL de agua/etanol (relación 1:1) a 50 °C. Finalmente el sólido SBA-15-A fue calcinado a 550 °C por 6 h con una rampa de calentamiento de 0.8 °C/min.

**SBA-15-B:** La síntesis se realizó de forma similar al SBA-15-A, con la diferencia de que el gel de síntesis es colocado a 95 °C en autoclave por 72 h. En la Figura 10 se muestra proceso de síntesis general de los soportes.

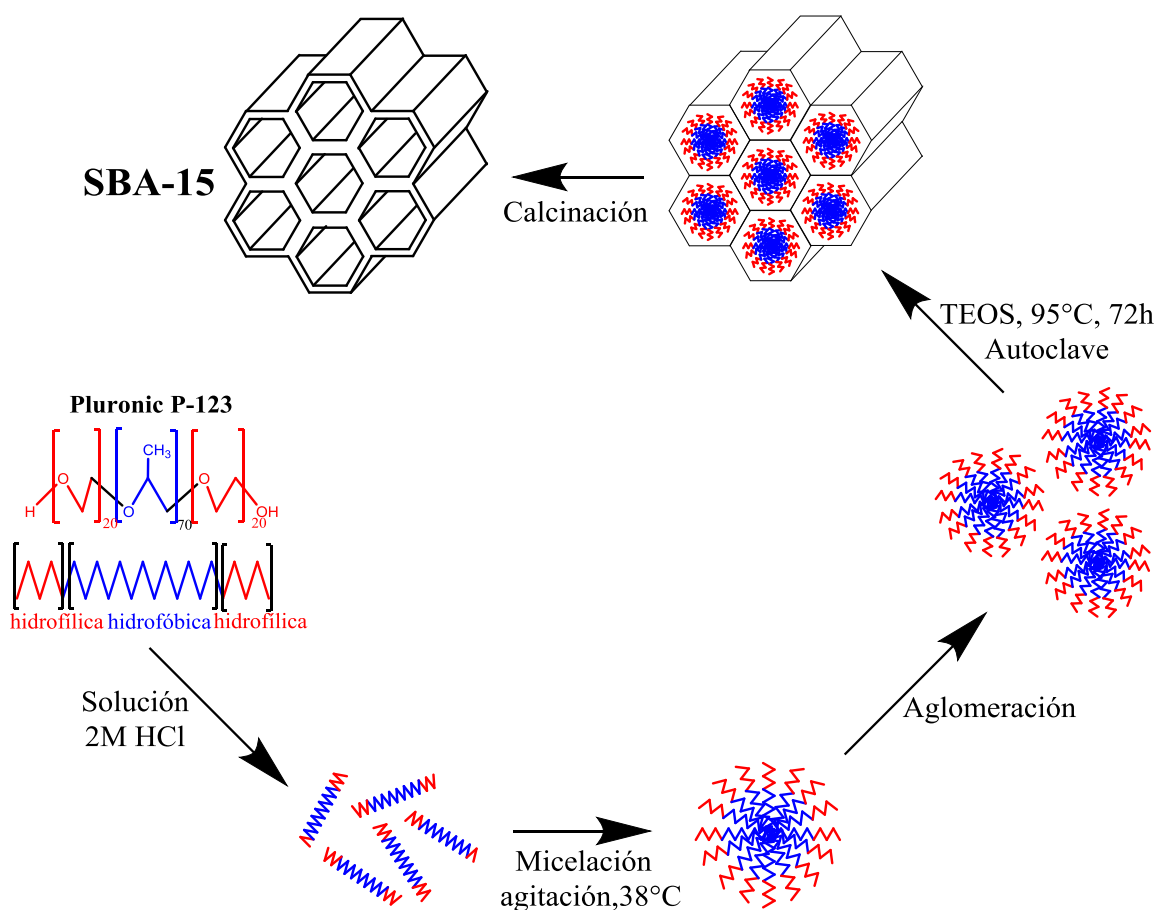


Figura 10. Esquema de síntesis de soporte SBA-15.

## Obtención de SBA-15-Cu-SA, complejo metálico

- Síntesis del SBA-15 funcionalizado con aminopropiltrietoxisilano. En un matraz bola de 150 mL se agregaron 1.8 g de **SBA-15-A**, que se sometieron a secado con vacío y calentamiento ( $\sim 200^\circ\text{C}$  con rampa de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ), se realizaron 3 ciclos de purga con nitrógeno y calentamiento (tres horas aproximadamente). Después se bajó la temperatura hasta  $25^\circ\text{C}$  por 2 h, seguido un calentamiento hasta  $117^\circ\text{C}$ , para posteriormente adicionar 40 mL de tolueno anhidro a reflujo (Aldrich 99.8%), se agregaron después 3 mL de APTES ([3-aminopropil]trietoxisilano, Aldrich 98%) por 24 horas en reflujo. Finalmente, el sólido se filtró al vacío y se lavó con 100 mL de etanol y se secó al aire por 12 horas y después a  $70^\circ\text{C}$  en una estufa, el material funcionalizado se etiquetó como **SBA-15-APTES**.
- Sustitución de amina primaria terminal por grupo imina: Se preparó el material SBA-15-APTES a  $70^\circ\text{C}$  con vacío y dos purgas de  $\text{N}_2$  durante aproximadamente 1.5 h, después se agregaron 40 mL de etanol anhidro posteriormente se adicionaron 3 mL de 2-piridincarboxialdehído en agitación por 24 h, finalmente el sólido fue filtrado, lavado con 100 mL de etanol a  $35^\circ\text{C}$  y secado a  $70^\circ\text{C}$  por 12 h resultando un polvo amarillento, se etiquetó como **SBA-15-Py**.
- Obtención del material SBA-15 con Cu en forma de complejo metálico: La síntesis de **SBA-15-Cu-SA**, se partió del polvo seco obtenido previamente SBA-15-Py mezclaron 20 mL de solución de acetato de cobre (200 mg) y la mezcla se mantuvo a reflujo por 12 horas. Al terminar la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente, después se filtró y lavó con etanol (100 mL) para secar con vacío a  $70^\circ\text{C}$  por 4 h, finalmente se obtuvo un sólido café. [23].

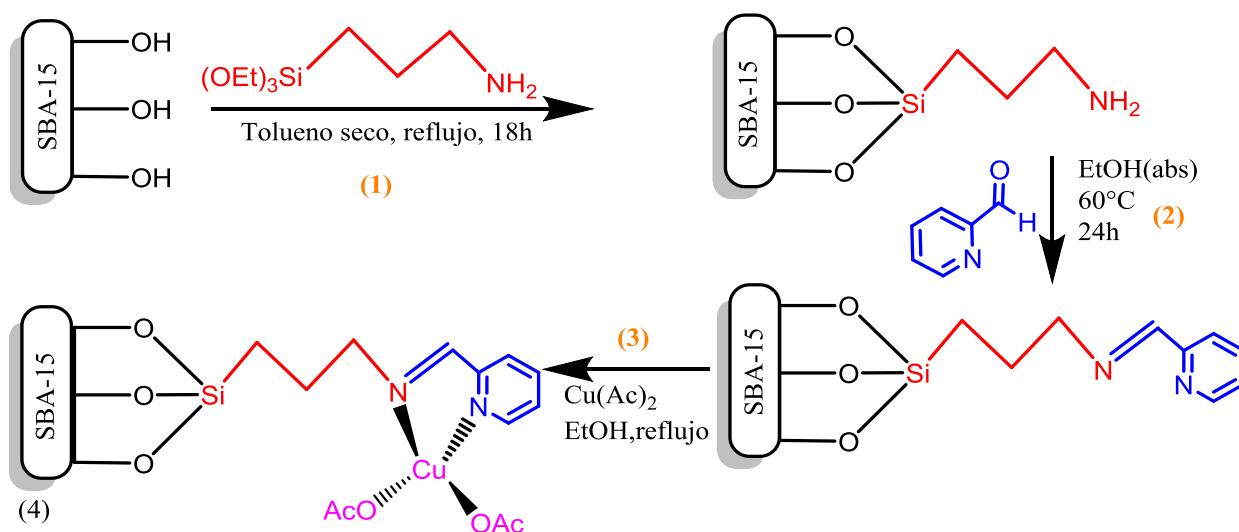


Figura 11. Síntesis del material SBA-15-Cu-SA tomado de Susmita Roy y colaboradores [23].

El procedimiento se ilustra en la Figura 11 donde se indican los 3 pasos de síntesis de materiales intermediarios:

- 1) Funcionalización por injerto con (3-aminopropil)triétoxissilano (**SBA-15-APTES**)
- 2) Deshidratación de carboxilo: Ataque nucleofílico del nitrógeno de amina primaria (APTES) al grupo carboxilo (3-piridincarboxaldehído) en la formación de imina (**SBA-15-Py**)
- 3) Formación del complejo metálico con acetato cúprico como fuente de cobre (**SBA-15-Cu-SA**)

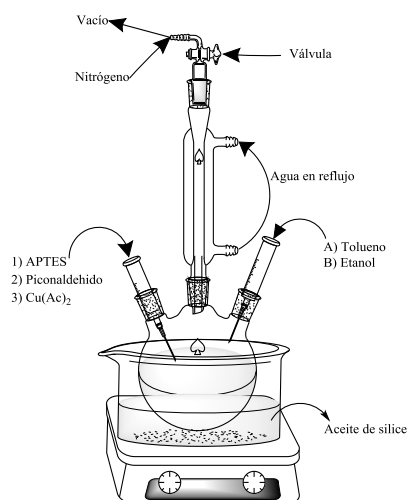


Figura 12. Esquema de sistema de preparación de material SBA-15-Cu-SA.

### Obtención de catalizadores impregnados: SBA-15-Cu-SC y SBA-15-Cu-SASC

**SBA-15-Cu-SC:** Se utilizaron 2 g de SBA-15 se agregaron en 800 mL de una solución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con una concentración de  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ , adicionando por goteo  $\text{NH}_4\text{OH}$  (concentrado 28 w%) hasta un pH de aproximadamente 10.5 por 10 minutos, el ajuste del pH es debido a la estabilidad del complejo de tetraamino cobre (II) así como la desprotonación de los grupos silanol. Se filtró y lavó con 1 L de agua desionizada para quitar los iones libres de cobre. Se dejó secar al aire por 24 horas y luego hasta los 70 °C durante 6 horas, obteniendo un polvo azulado. [24].

**SBA-15-Cu-SASC:** En 140 mL de una solución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con una concentración de  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$  se adicionaron por goteo  $\text{NH}_4\text{OH}$  (concentrado 28%) hasta un pH de aproximadamente 10.5, después se adicionó 1. de SBA-15 del material, se sometió a baño ultrasónico por 1.5 minutos después dejar agitar por 50 minutos, para después filtrar y lavar con 150 mL de agua desionizada. Se dejó secar al aire por 24 horas posteriormente hasta los 70 °C durante 6 horas, obteniendo un polvo sólido azul pálido.



### Obtención de catalizadores calcinados: SBA-15-Cu-CC y SBA-15-SACC

Los sólidos impregnados se trituraron con un mortero de ágata para posteriormente calcinarse a 550 °C por 6 h al aire con una rampa de calentamiento de 0.8 °C/min (similar al método de calcinación durante síntesis de soporte), después de este tratamiento se obtiene un sólido verde, Figura 13.

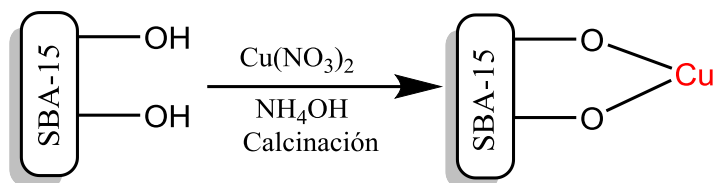


Figura 13. Esquema de soporte SBA-15 impregnado con sal de cobre (II).

Los materiales sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X con equipos Panalytical X'Pert, por fisisorción de nitrógeno con un Micromeritics ASAP2020, por microscopía electrónica con los equipos Zeiss Supra 55 VP, SEM HITACHI 1510 con detector EDAX, HRTEM JEOL 2010F 200kV, STEM Hitachi S-5500 con detector EDS Bruker, para espectroscopia infrarroja con Bruker Alpha ATR.

### 4.2 Obtención del 1,2,3- triazol y las respectivas sales del triazol

En un tubo de 10mL para microondas se adicionaron 10.5 mg de material catalítico y azida de sodio (98 mg, 1.5mmol), se agregaron 2ml de EtOH/H<sub>2</sub>O, 1:1 y se agitó para disolución de la sal y dispersión del catalizador, después se adicionó el cloruro de bencilo (135µL, 1.2mmol, 99.9%, Sigma Aldrich) y finalmente fenilacetileno (110 µL, 1mmol, 98%, Sigma-Aldrich). El tubo de reacción se calentó por microondas a 30 W, 80 °C, 10 minutos y agitación vigorosa (reactor CEM Discover Labmate). El producto fue aislado mediante una extracción líquido-líquido (DCM/H<sub>2</sub>O). La fase orgánica se trató con carbón activado. El disolvente fue evaporado hasta sequedad y posteriormente se llevó a cabo una doble recrystalización por par de disolventes (DCM-Hexano, 5:1 v/v).

**Yoduro de 1-bencil-3-metil-4-fenil-1H-1,2,3-triazolio:** En un tubo de microondas de 10 mL se agregó 1 mmol de 1,2,3-triazol, **4**, (235.2 mg) y 0.311 mL (5 mmol) de yoduro de metilo (Aldrich 98 %w) para síntesis de yoduro de 1-bencil-3-metil-4-fenil-1H-1,2,3-triazolio y 5mmol de yoduro de etilo (Aldrich 98%w) para obtener el yoduro de 1-bencil-3-etil-4-fenil-1H-1,2,3-triazolio respectivamente en cada síntesis, como solvente 5mL de acetonitrilo HPLC, asistido por microondas a 80W y 40 minutos a 100°C. La purificación se realizó por cromatografía en columna, empleando como fase móvil con 65-35, DCM-Acetonitrilo. Se obtuvieron 135 mg (35.8 %) de la sal de triazol el esquema de las reacciones se muestra en Figura 14.

**Yoduro de 1-bencil-3-etil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazolio, 6.** Se siguió el procedimiento descrito arriba para obtener la sal de triazol **6**, empleando 235.2 mg (1 mmol) de 1,2,3-triazol y 0.401 mL (5 mmol) de yoduro de etilo. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna (DCM-Acetonitrilo, 65:35 v/v). Se obtuvieron 52 mg (13.3 %) de la sal de triazol

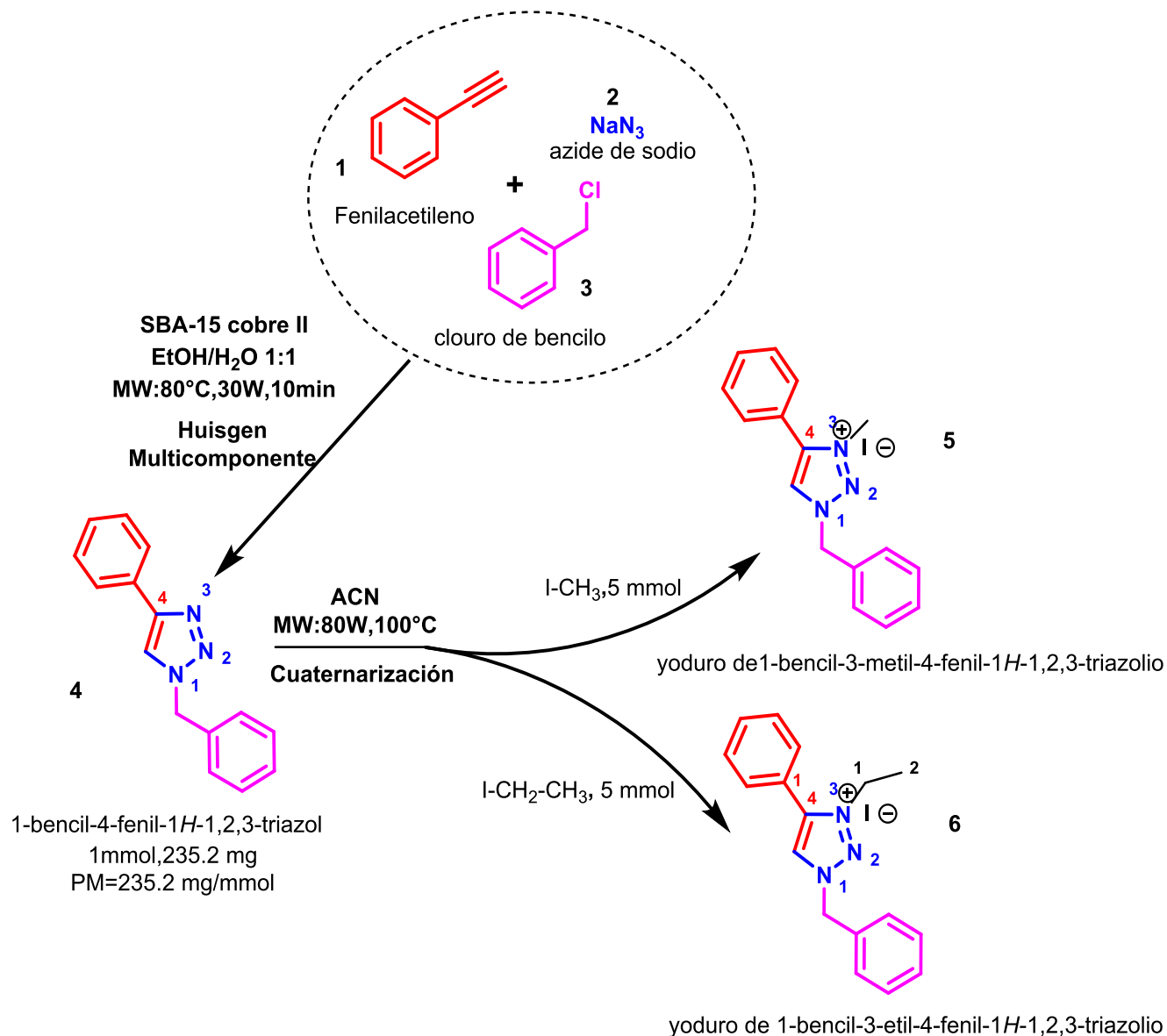


Figura 14. Esquema de síntesis de triazol y alquilación para la obtención de sales de triazol.

#### 4.3 Recuperación, reactivación y reutilización de los materiales SBA-15-Cu-SC y SBA-15-Cu-SA

Para las pruebas de reutilización del catalizador el material catalítico recuperado al finalizar la reacción se filtró y lavó con disolventes (DCM y EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ ), después se colocó en

estufa por 3h a 70°C. Se utilizaron 20mg de **SBA-15-Cu-SC** como material impregnado y 10.5mg de **SBA-15-Cu-SA** material funcionalizado complejo Cu II, similar a las condiciones descritas anteriormente en la evaluación sólo se incrementó la cantidad de material a 20mg para el catalizador SBA-15-Cu-SC. Los demás parámetros de reevaluación se mantuvieron.

## **5 Resultados**

### **5.1 Caracterización de materiales**

#### **Caracterización por difracción de rayos X: Funcionalización orgánica y complejo Cu (II)**

En la figura 14 se muestran los difractogramas de los materiales sintetizados. En el SBA-15-A que es el material de partida, se observan los planos de difracción característicos (110), (110), (200), (210) y (300). Durante el proceso de anclaje orgánico en los grupos silanol terminales Si-O-H, la estructura de SBA-15-A se modifica debido a tensiones moleculares del anclaje de APTES que generan deformaciones a lo largo de los planos moleculares en los principales planos característicos (100), (110), (200), los cuales presentan menor intensidad con la funcionalización. En la figura 15-**D** se muestran los desplazamientos de los planos moleculares en dirección normal a la superficie ya que se incrementaron las distancias, después de la funcionalización de la superficie el material ya no es significativo la adición de 2-piridincarboxialdehído.

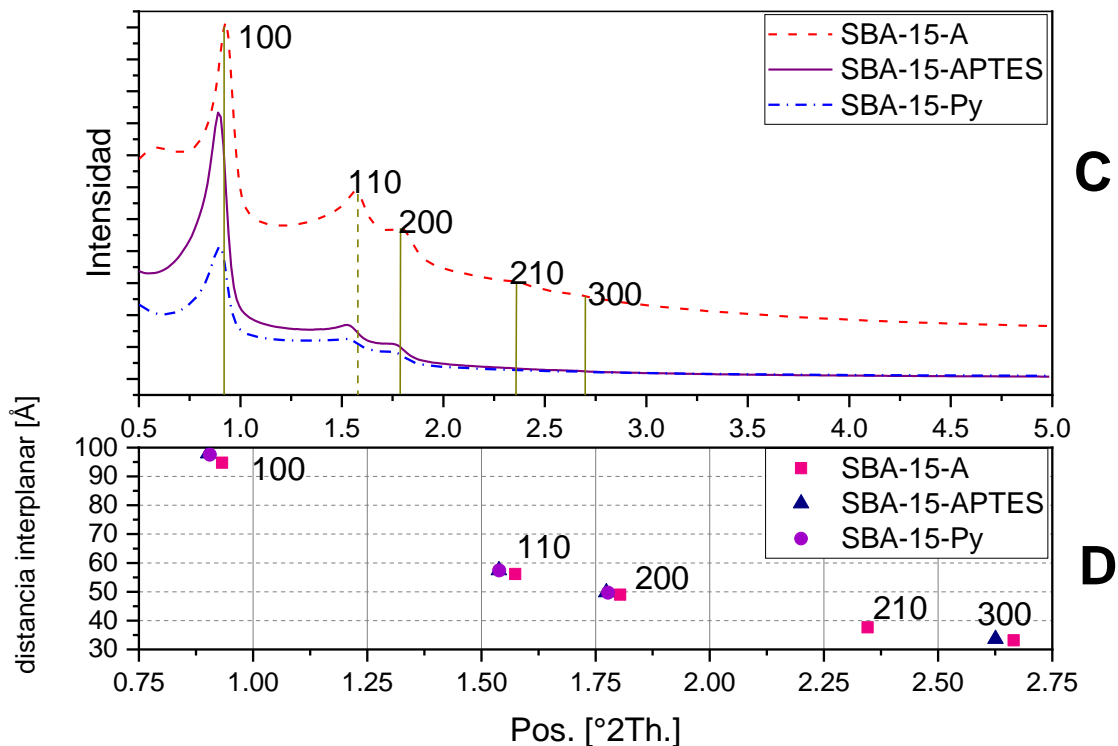


Figura 15. Gráfico C difractograma del material **SBA-15-A** y después de la funcionalización orgánica (APTES, 2-Piridinecarboxialdehído), desplazamientos de planos moleculares **D**.

Los esquemas utilizados en este trabajo fueron reportados por P. Ugliengo y M. Sodupe [26] quienes optimizaron la estructura de MCM-41, con fines de representación debido a las similitudes de simetría con la SBA-15 se utilizaron partiendo de la celda unitaria, Figura 16 y 17.

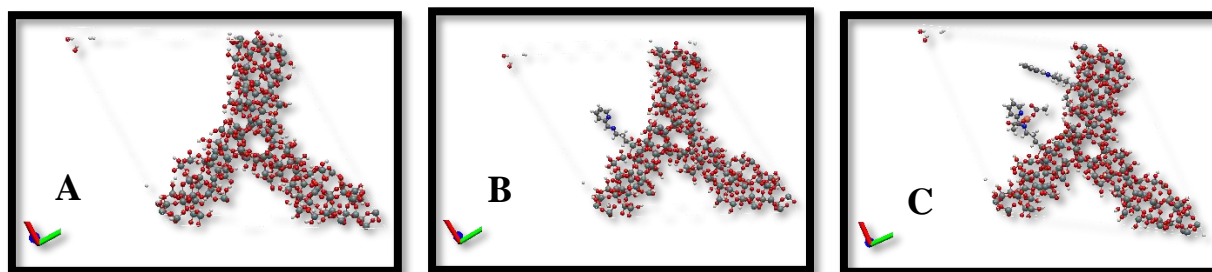


Figura 16 Proceso de modificación de superficie de SiO<sub>2</sub> de SBA-15-A (cuadro A), SBA-15-Py (cuadro B), SBA-15-Cu-SA (imagen C).

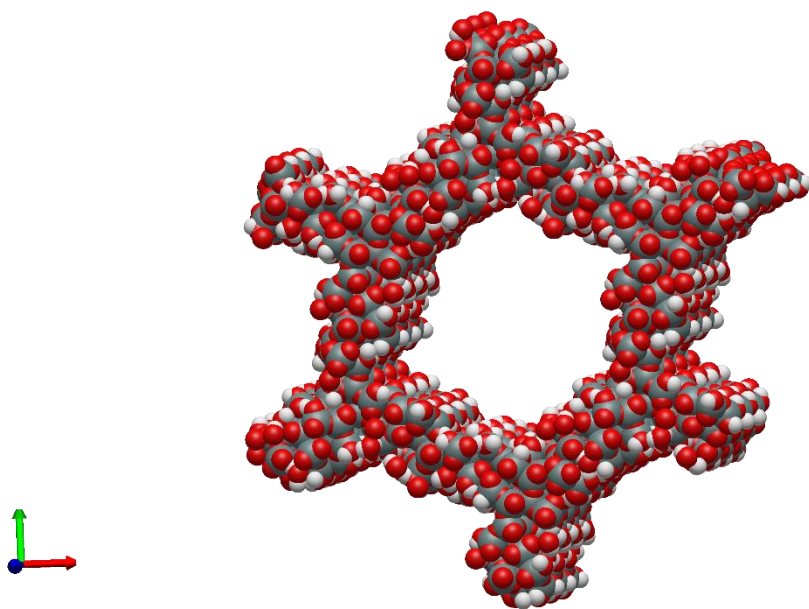


Figura 17 Estructura optimizada de MCM-41.

Material SBA-15

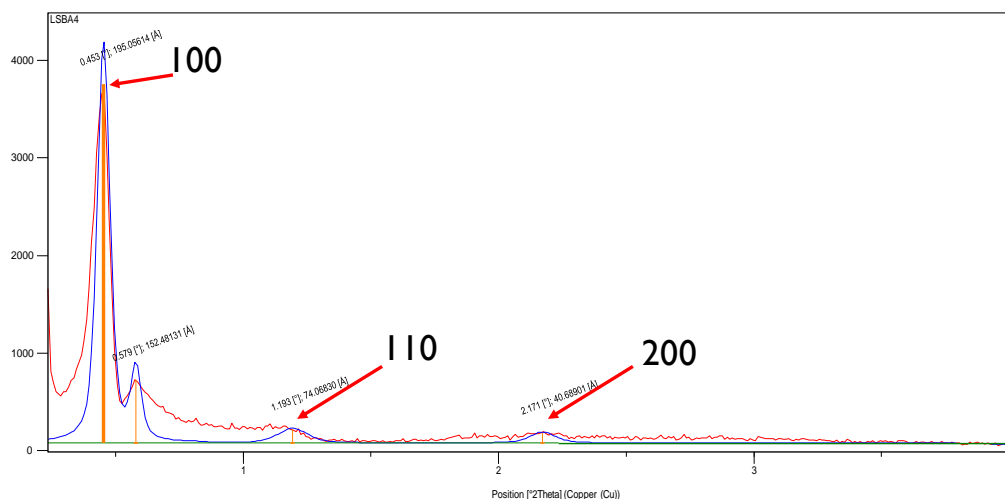


Figura 18 Difractograma de **SBA-15** muestra principales planos de la estructura característica del tipo hexagonal plana.

Material SBA-15-B

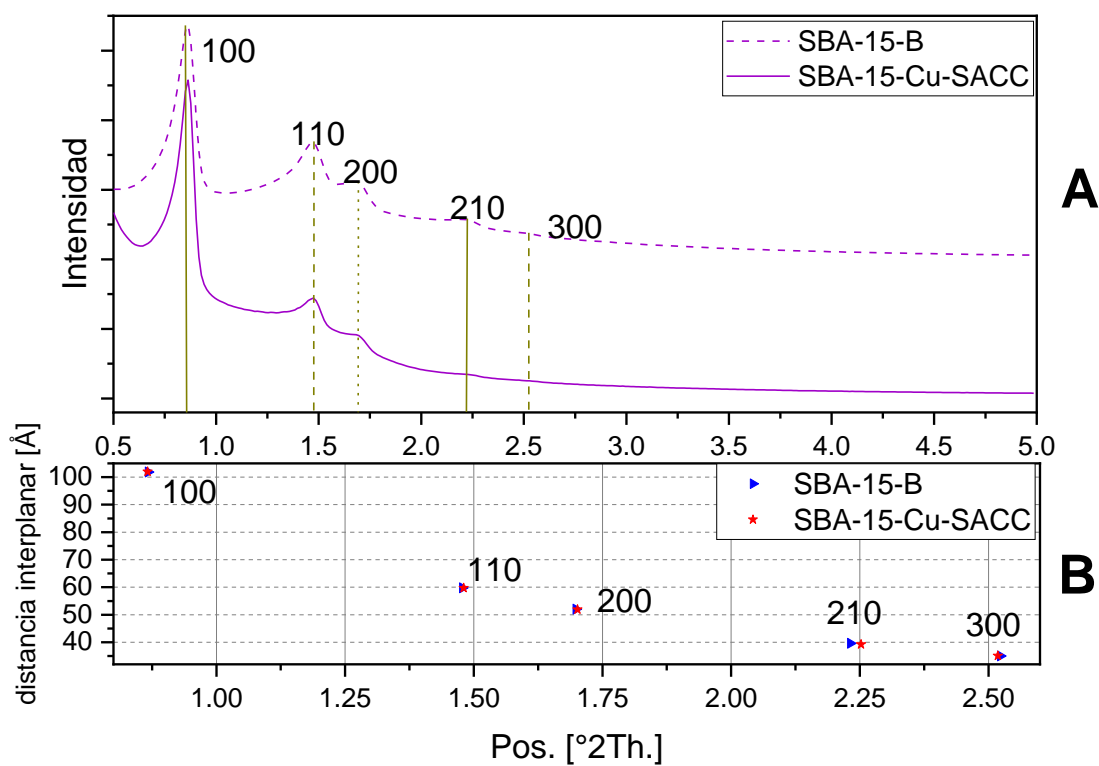


Figura 19 En el grafico **A** muestra difractograma del material SBA-15-B que fue impregnado y calcinado, **B** muestra planos característicos de la estructura hexagonal antes y después de la impregnación.

En el material SBA-15-B, Figura 19, la interacción entre soporte y las sales de cobre impregnadas no es significativa como para causar deformación estructural, las distancias de planos

moleculares fueron modificados con desplazamientos menores al 2%, la interacción del cobre y los cristales sobre la superficie no genera tensiones superficiales como las presentadas en SBA-15-APTES, por el anclaje orgánico. Lo que sugiere una impregnación con buena dispersión del cobre, lo cual se ratificará más adelante por microscopia electrónica de barrido y mapeo químico elemental.

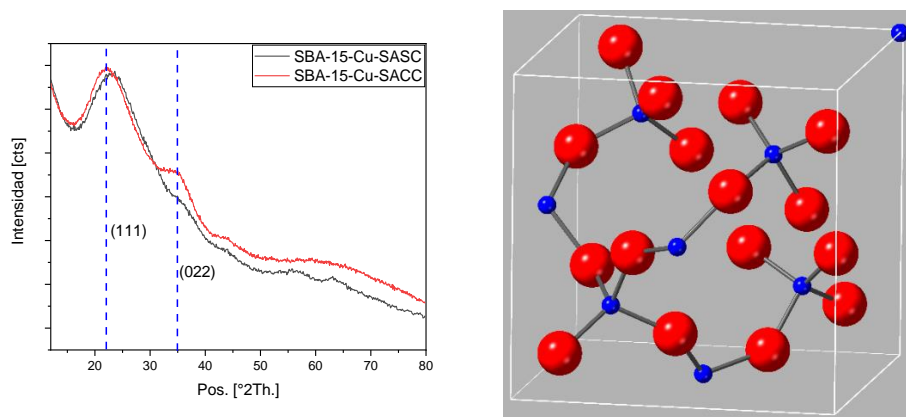


Figura 20 Difracción de rayos X de catalizadores (izquierda) muestra posible fase cristobalita high (derecha) en el polimorfo de SBA-15-B impregnado con sal de cobre y posterior a su calcinación, muestra posibles planos dado que la estructura de cristobalita es una de las de menor densidad atómica por celda y de mayor volumen, que en estudios teóricos sugieren para materiales tipo MCM y familias de mesoporosos.

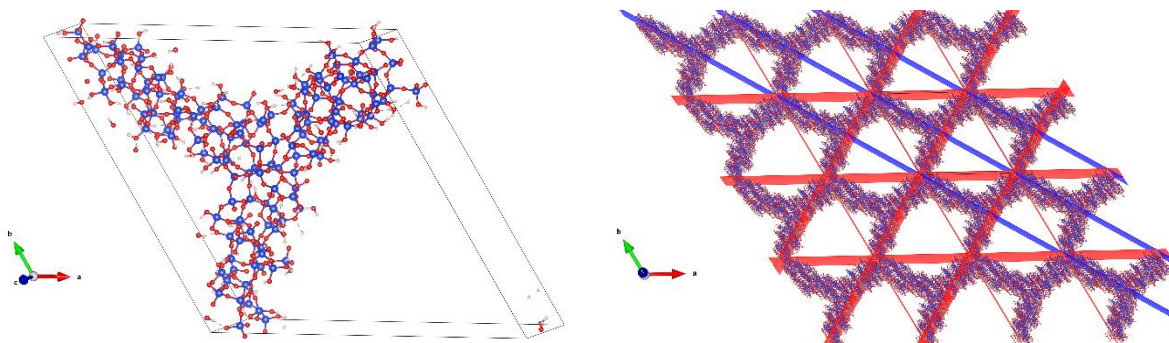


Figura 21 Se muestra celda unitaria de estructura con simetría hexagonal plana (izquierda) y celda replicada (derecha) para definir la familia de planos (100) color rojo así como los (110) de color azul

Tomando en cuenta el modelo optimizado de la estructura de MCM-41 de forma análoga se trata a los materiales tipo SBA-15 por poseer la misma geometría, se proponen ecuaciones para deducir parámetro de red  $a_o$  y ángulo de la celda triclínica. A continuación, se muestran ecuaciones para parámetro de red y ángulo de celda unitaria:

$$a_o = \sqrt{(d_{100})^2 + (d_{110})^2} \quad \alpha = \arctan\left(\frac{d_{110}}{d_{100}}\right)$$

## Caracterización por fisisorción de nitrógeno

Las isothermas de todos los materiales denotan poros abiertos cilíndricos de acuerdo a la clasificación de la IUAPAC del tipo 4 correspondiente a los materiales mesoporosos, Figuras 22, 23, y 24. El área específica fue obtenida con la ecuación de BET, el material con mayor área obtenida fue SBA-15-B. La disminución del área específica es evidente en los materiales con la incorporación de cobre hasta en 60% para SBA-15, 70% para SBA-15-B y 80% para SBA-15-A, análogamente en el tamaño de poro. En el caso de los materiales impregnados y calcinados a partir de los soportes SBA-15-SC, SBA-15-B con ~20%w y ~10%w en carga de cobre respectivamente, la disminución de área es notable la cual es en menor proporción cuando la cantidad de Cu incorporada es menor, lo cual es indicativo de que se logró una buena dispersión del metal en el soporte. El material SBA-15 y su procesamiento se muestra en Figura 22, se aprecia la disminución en el área por la incorporación de la sal de cobre II, en el grafico Figura 22-B se tiene que el tamaño incrementa en el proceso, pero disminuye el volumen de poro, esto se explica con el grafico Figura 22-D, donde se observa que la incorporación a los soportes SBA-15-B y SBA-15 con nitrato cúprico se le atribuye la aparición de microporos ya que se observa una tendencia bimodal en la distribución de tamaño de poro, de manera similar ocurre en el material SBA-15-Cu-SA en la Figura 23.



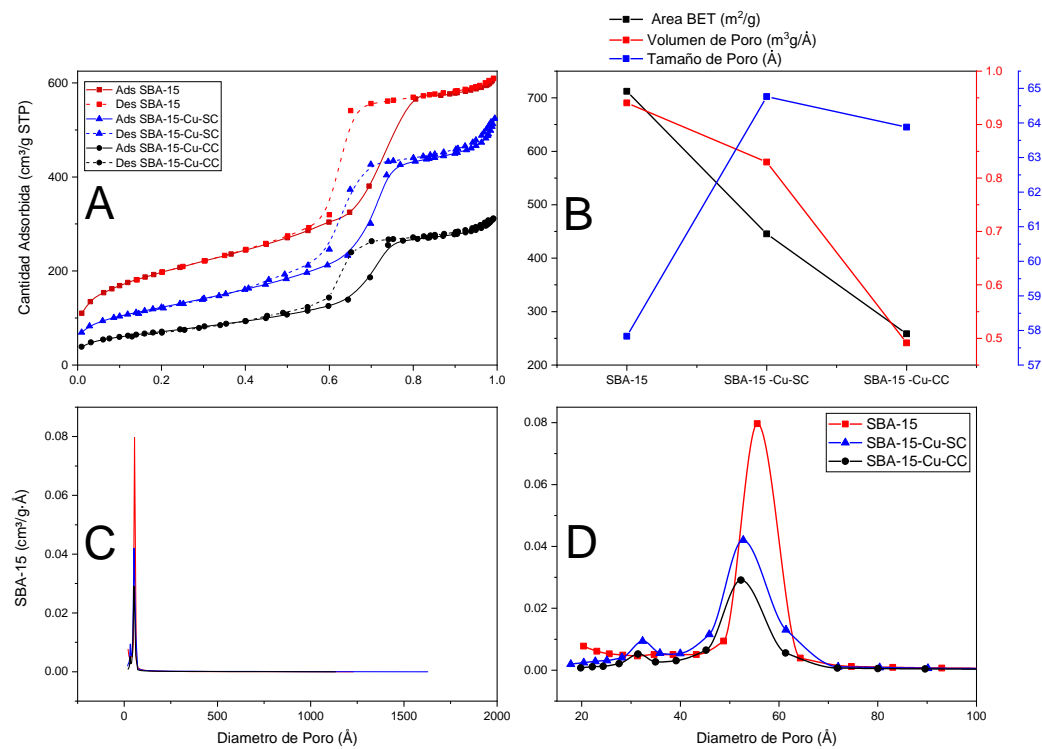


Figura 22 Fisisorción de nitrógeno para muestras de materiales a partir de **SBA-15** y su modificación (impregnación y calcinación), **A** isothermas de adsorción-desorción, **B** detalles de porosidad, **C**, **D** distribución de tamaño de poro.

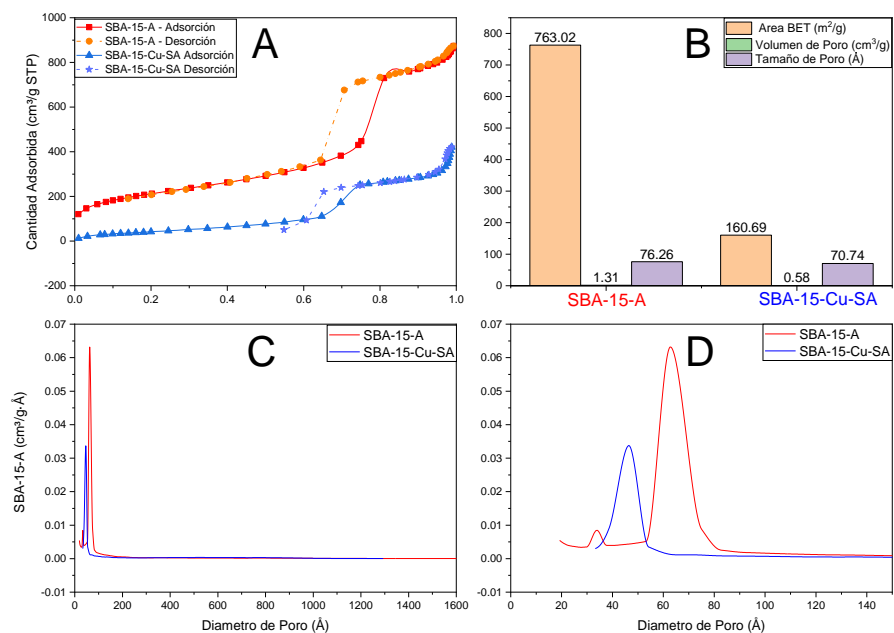


Figura 23 Fisisorción de nitrógeno para muestras de materiales **SBA-15-A** y **SAB-15-Cu-SA**, **A** isotermas de adsorción-desorción, **B** detalles de porosidad, **C** y **D** distribución de tamaño de poro.

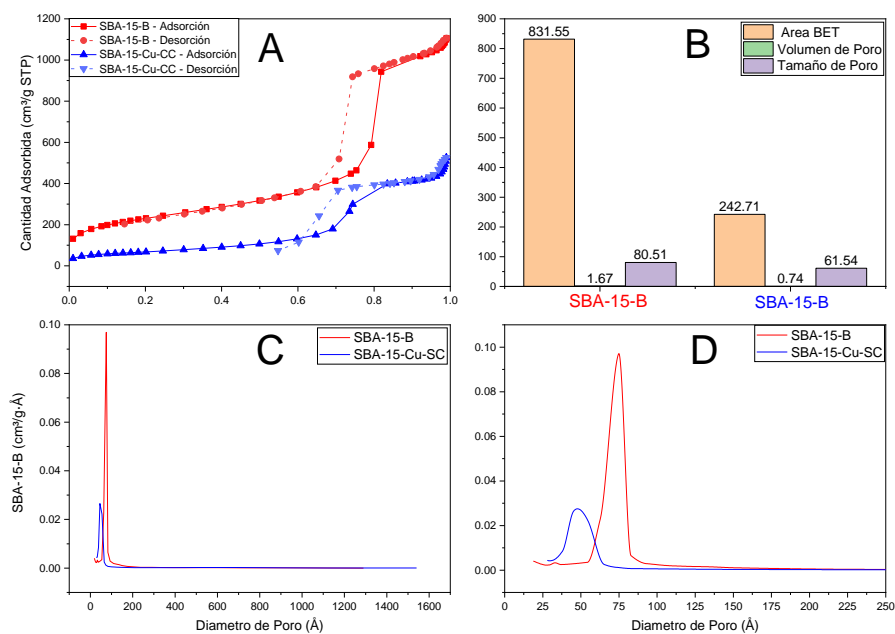


Figura 24 Fisisorción de nitrógeno para muestras de materiales **SBA-15-B** y **SAB-15-Cu-CC**, **A** isotermas de adsorción-desorción, **B** detalles de porosidad, **C** y **D** distribución de tamaño de poro.

## Caracterización por SEM-HTM-STEM, SEM-EDS

El análisis de los materiales por Microscopía Electrónica se realizó con los equipos ubicados en la Universidad de Autónoma Metropolitana Azcapotzalco y en el centro de microscopia avanzada Kleberg, UTSA.

### SEM: Material SBA-15 y sus modificaciones

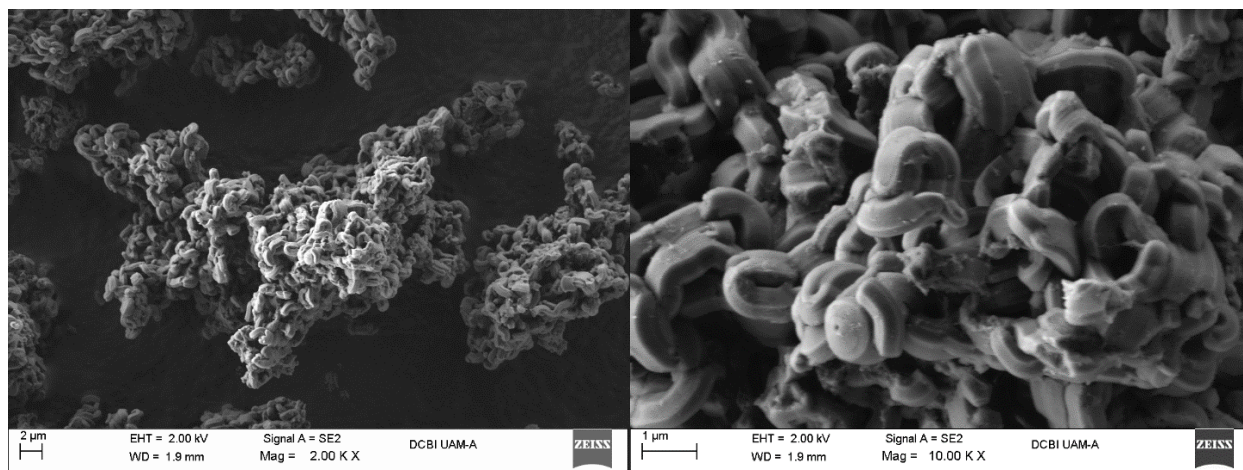


Figura 25 Micrografías en SEM con detector de electrones secundarios **SBA-15**.

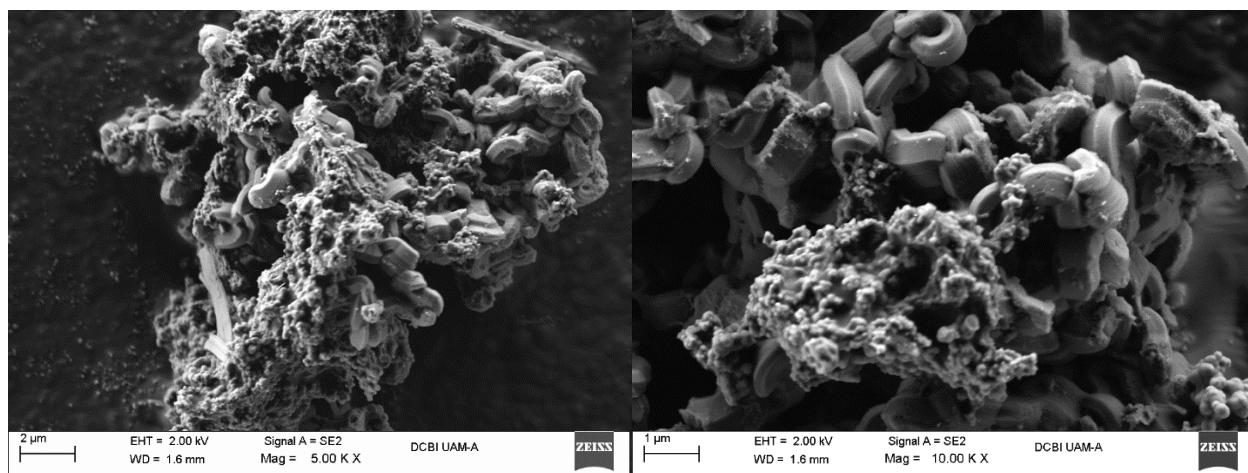


Figura 26 SEM Micrografías en SEM con detector de electrones secundarios material **SBA-15-Cu-SC**.

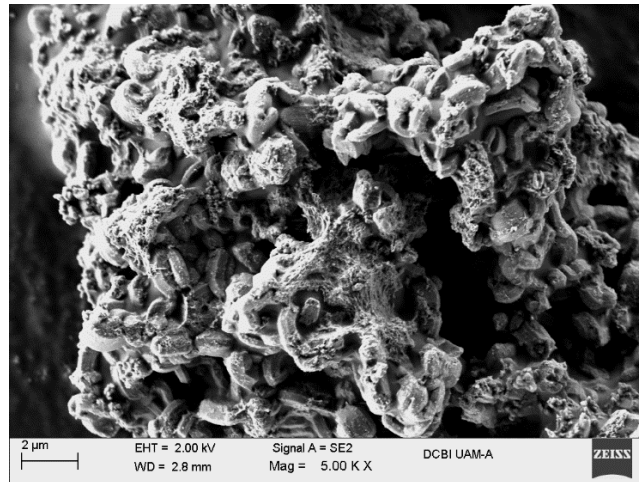


Figura 27 Micrografía en SEM con detector de electrones secundarios **SBA-15-Cu-CC**.

Los materiales a partir de SBA-15, presentan morfología de aglomerados tipo extruidos enrollados, al ser impregnados con nitrato cúprico se puede observar en Figura 26 y 27, los recubrimientos de la sal de cobre con morfología granular, el material final SBA-15-Cu-CC se observa porosidad a los aglomerados que se confirman con fisisorción de nitrógeno, pues la sal impregnada y calcinada presentan porosidad sobre el soporte de sílice.

#### STEM: Material SBA-15-A y sus modificaciones

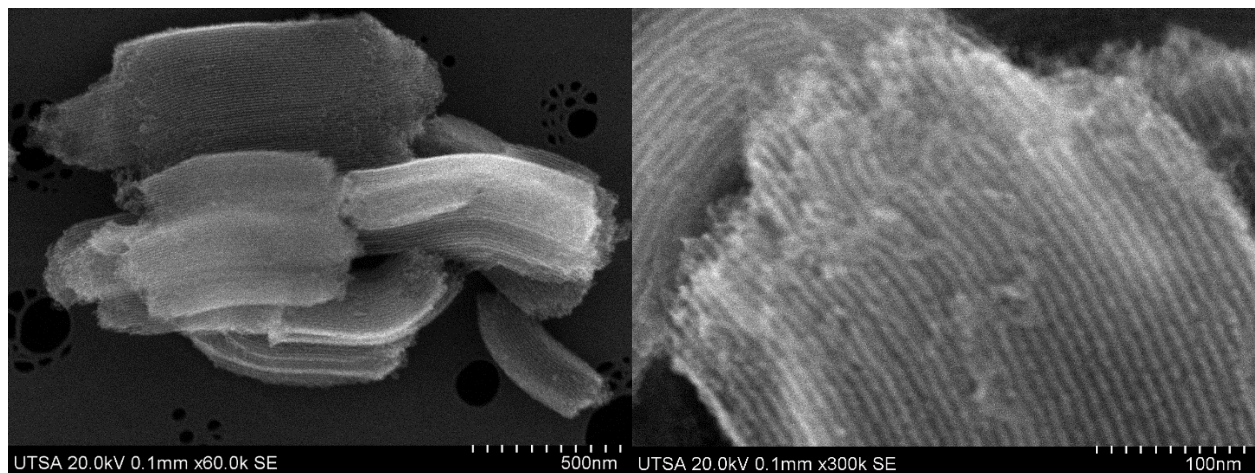


Figura 28 Micrografías con electrones secundarios del material **SBA-15-A**.



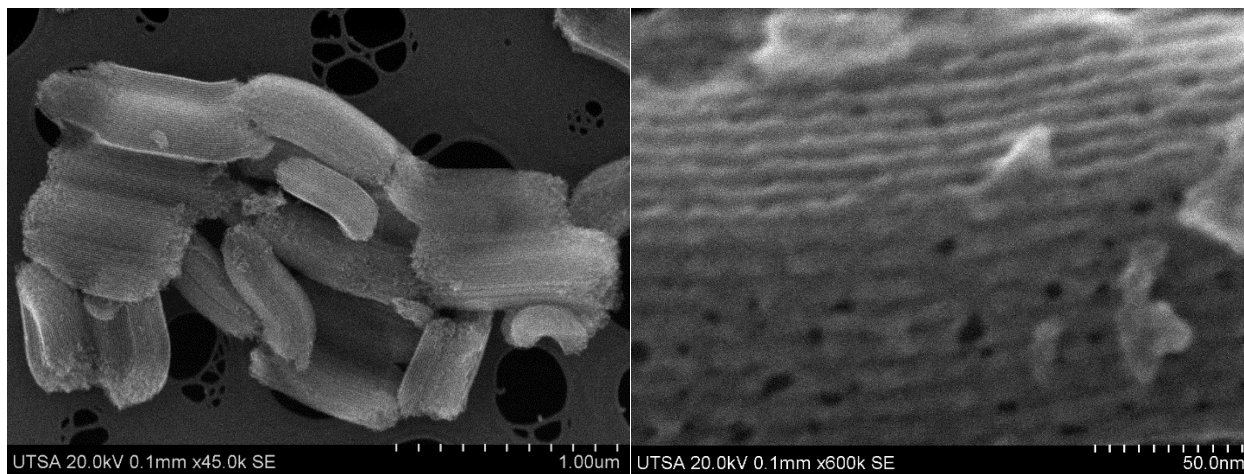


Figura 29 Micrografías con electrones secundarios del material **SBA-15-Cu-SA**, funcionalizado y complejo Cu II.

Las muestras en STEM, se tomaron en alta resolución con detector de electrones secundarios se prepararon rejillas de cobre para STEM y HRTEM donde las partículas fueron dispersas en acetona, se muestran detalles texturales de la superficie ~~como~~ tipo canales (Figura 28) y poros laterales a lo largo de la estructura que se observan en Figura 29.

#### STEM: Material SBA-15-B y sus modificaciones

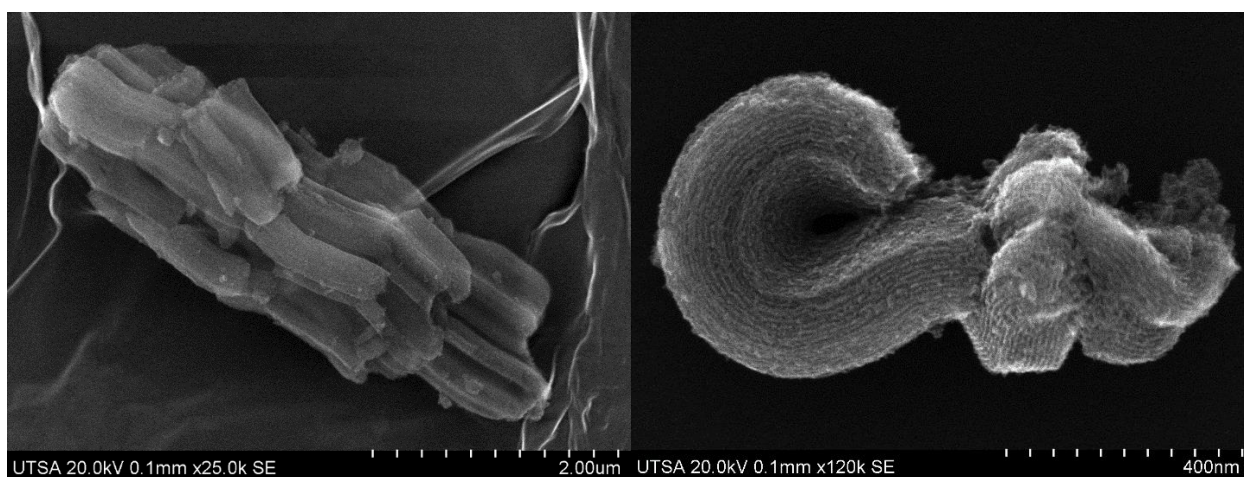


Figura 30 Micrografía con electrones secundarios del material **SBA-15-Cu-B**.

A diferencia de la estructura en el material SBA-15-A el cual se observan extruidos en pequeños cúmulos el material SBA-15-B presenta morfología en pilares extruidos lineales en su mayoría, al ser impregnado se muestra un material cuya dispersión no presenta cúmulos de impregnación con cobre, en la Figura 30 se observan los bordes de poros lo que aparentemente son los sitios de mayor impregnación pues son lugares de mayor deslocalización electrónica.

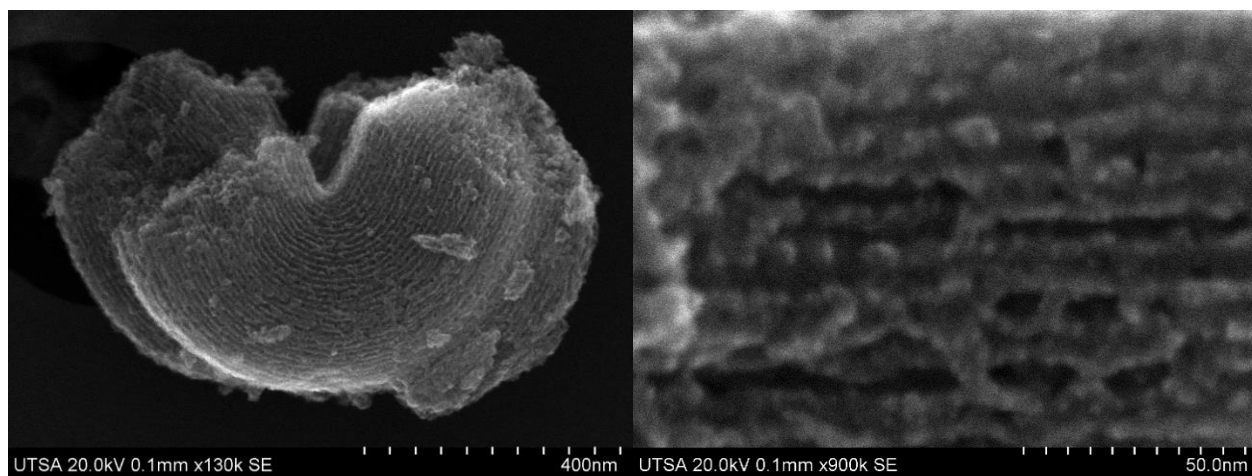


Figura 31 Micrografías del material con electrones secundarios de **SBA-15-Cu-SASC**, impregnado Cu II sin calcinar.

Una vez calcinada la muestra impregnada se obtiene el material SBA-15-Cu-SACC que presenta algunas particularidades, como se observa en Figura 32, un recubrimiento de filamentos de óxido de cobre con formas de varillas en la ~~superficie de filamentos de óxido de cobre con formas de varillas~~, pues posterior a la calcinación tienden a sinterizarse y formar otras estructuras que, previas a la calcinación, no eran notables; (Figura 31).

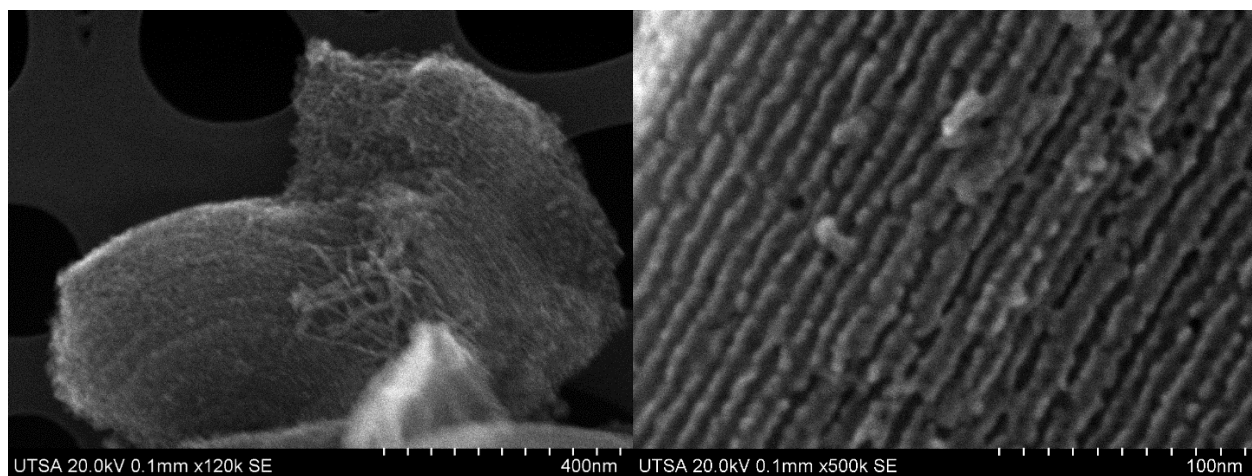


Figura 32 Micrografías con electrones secundarios del material **SBA-15-Cu-SACC**, impregnado Cu II calcinado.



### HRTEM: Material SBA-15-A y sus modificaciones

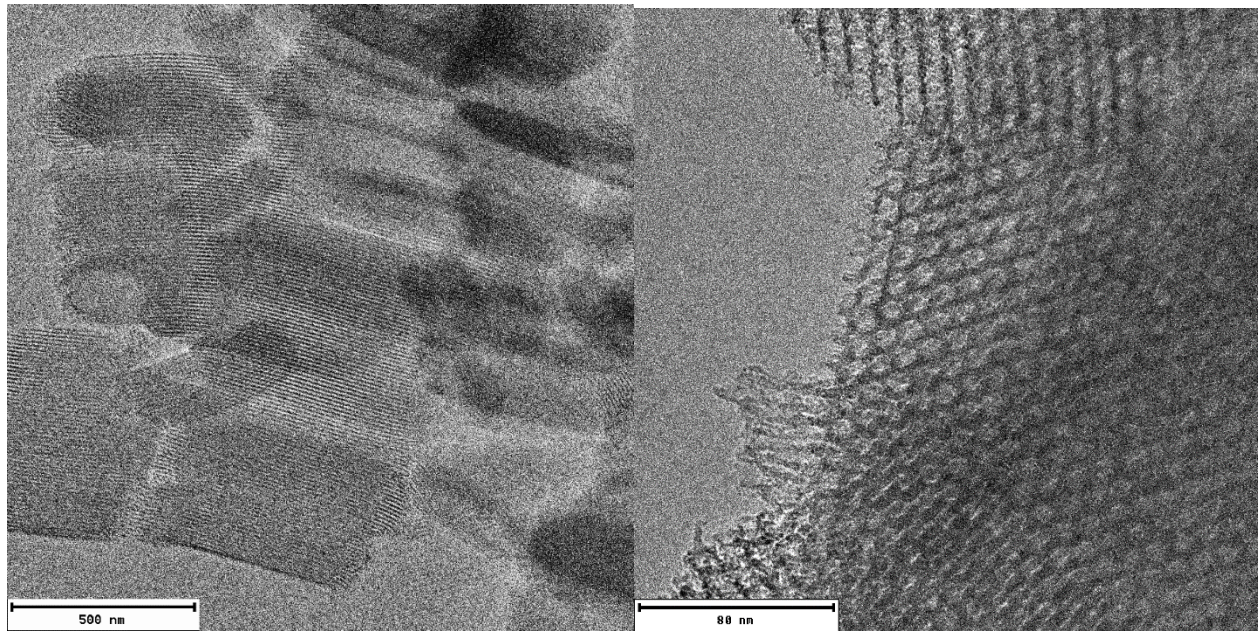


Figura 33 Micrografías del material **SBA-15-A**.

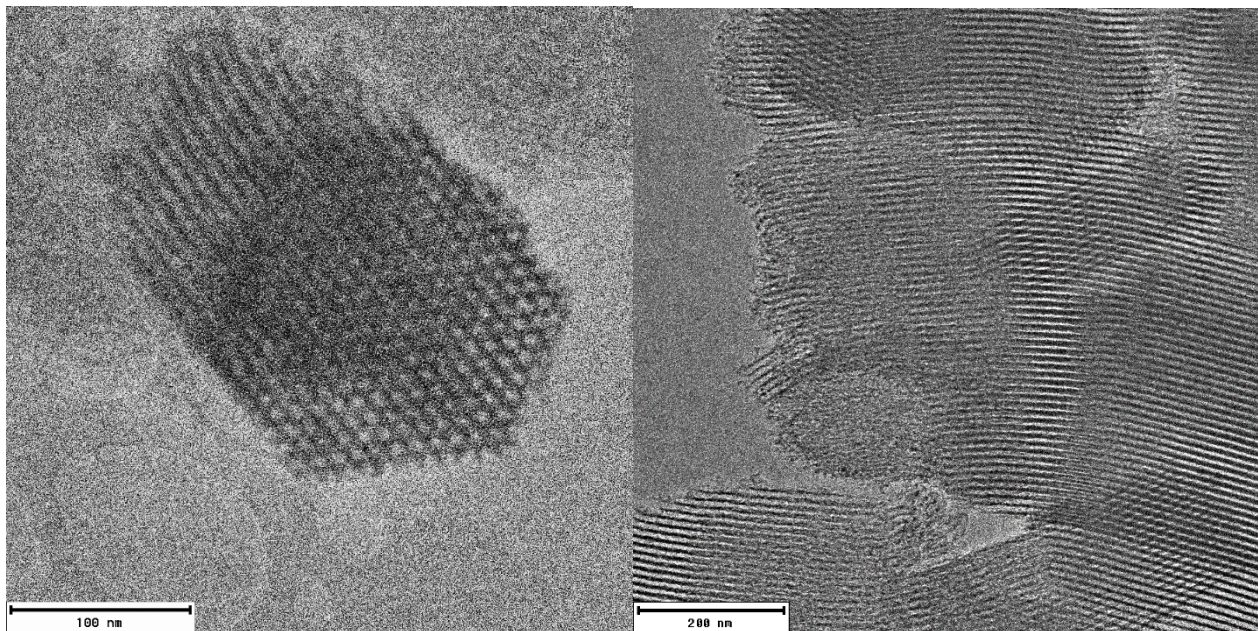


Figura 34 Micrografías del material **SBA-15-Cu-SA**.

En la Figura 33 y 34, se pueden apreciar las estructuras hexagonales de los poros, todas las micrografías fueron tomadas a 200kV, la dispersión de las muestras es crucial para observar con detalle a cada partícula lo más aislada posible, la modificación con la funcionalización no fue percibida en alguna característica observable.



## HRTEM: Material SBA-15-B y sus modificaciones

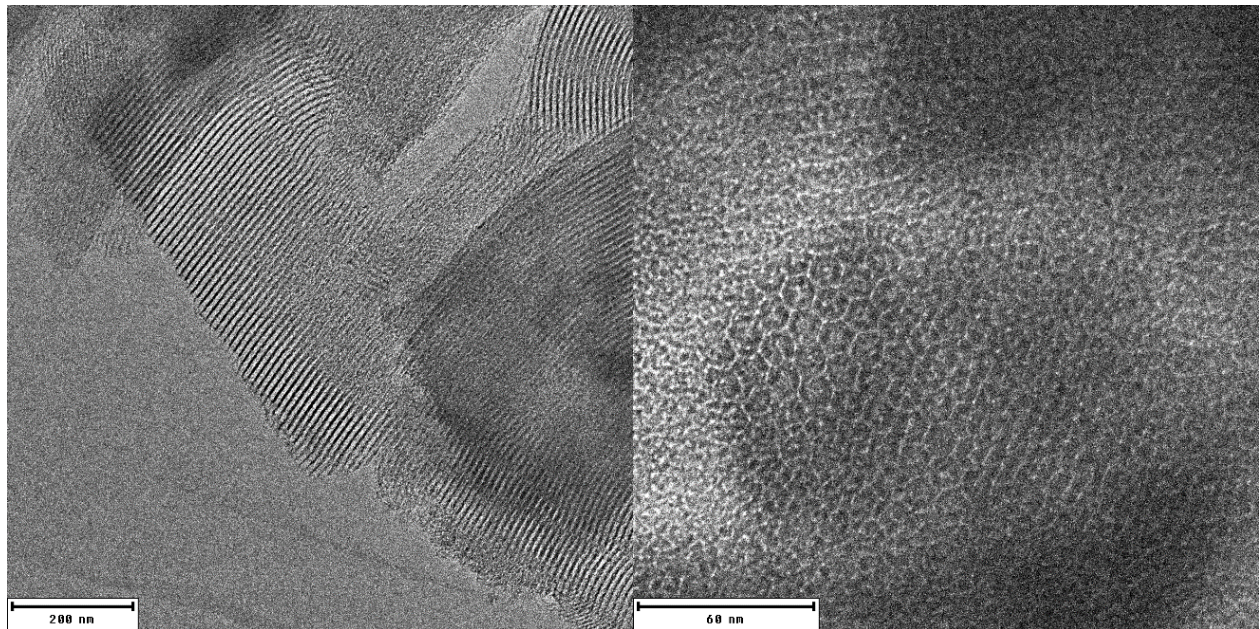


Figura 35 Micrografías del material **SBA-15-B**, derecha muestra arreglo hexagonal al desenfocar imagen.

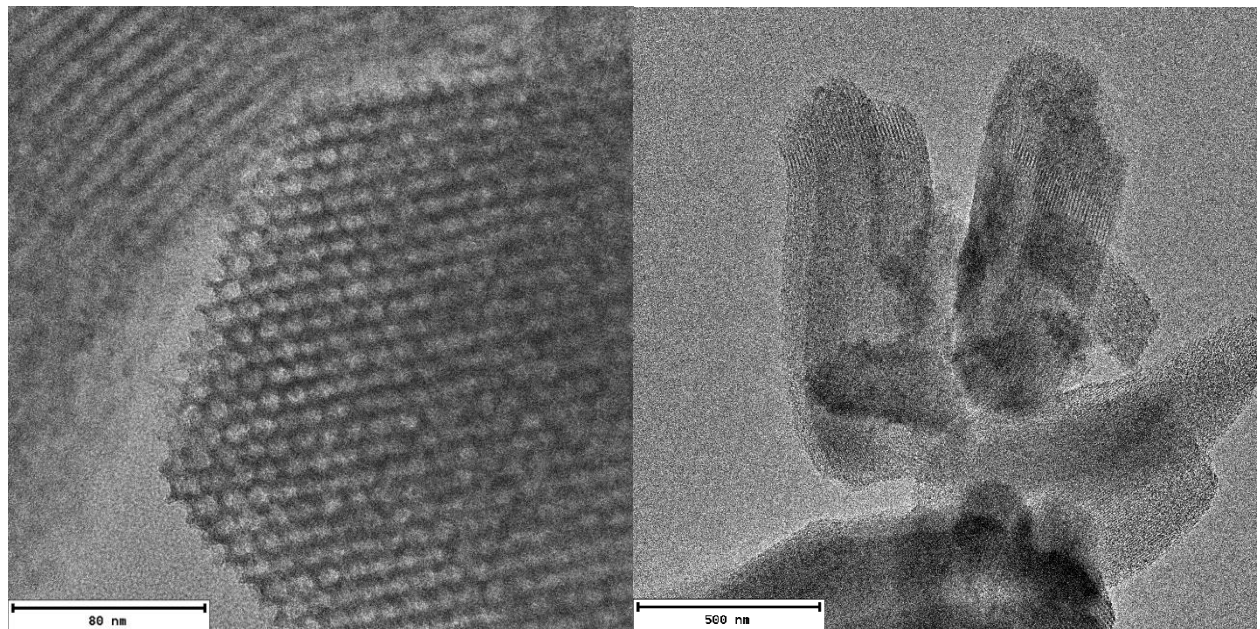


Figura 36 Micrografía del material **SBA-15-SASC**, estructura hexagonal.



En la figura 35 se observan claramente los planos 100 en la micrografía, es evidente la porosidad hexagonal de la estructura, observable en Figura 36. La impregnación con nitrato cúprico se nota ligeramente con un contraste mayor en zonas de mayor concentración, aunque se distingue buena dispersión al no detectar partículas de gran tamaño verificables con mayor contraste en micrografía de Figura 37 (izquierda).

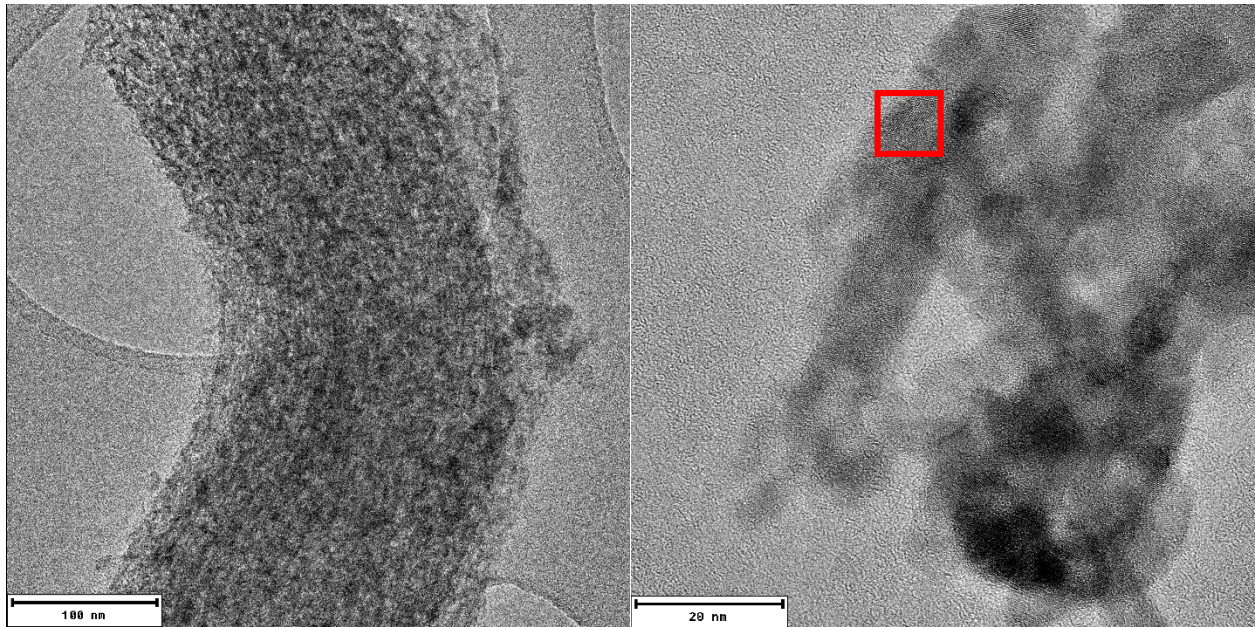


Figura 37 Micrografía del material **SBA-15-SACC**, imagen de la derecha muestra resolución atómica.

Posterior al proceso de calcinación que se llevó a cabo después de la impregnación, se deduce que hubo un proceso de sinterización y formación de estructuras cristalinas, ya que es más notoria la presencia hasta éste punto de cristales dispersos en la superficie del soporte, que la dispersión de CuO se observa fácilmente en el contraste de la imagen sobre las partículas del soporte, en algunas zonas de mayor concentración de óxido cúprico (Figura 37, derecha) se analizarán a continuación con herramientas digitales para indexar y deducir la más probable fase presente del CuO en Figuras 38 y 39.

## Análisis de TEM por transformada de Fourier de imagen

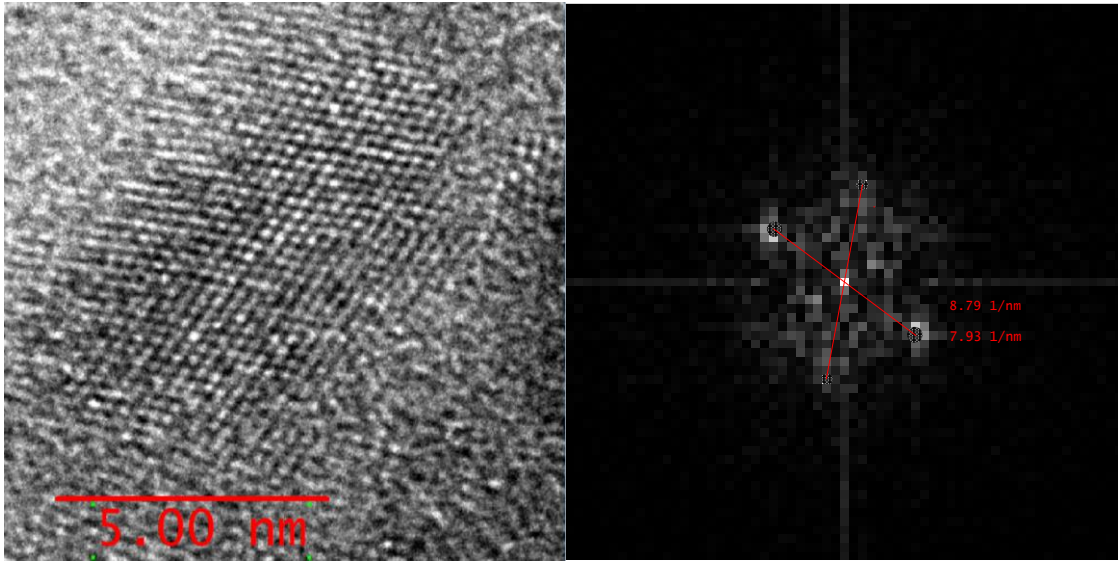


Figura 38 Micrografía en HR de Figura 36 (derecha) revela en una zona planos interplanares (izquierda) que procesada digitalmente por “FFT-live” donde revelados las distancias interplanares en el espacio recíproco de dos fases de cobre, tenorita, la distancia  $8.79 \text{ nm}^{-1}$  que mide en espacio recíproco la distancia del plano (200) y el  $7.93 \text{ nm}^{-1}$  corresponde a (002) datos obtenidos de ICDD:04-012-7238, imagen tomada de SBA-15-Cu-SACC.

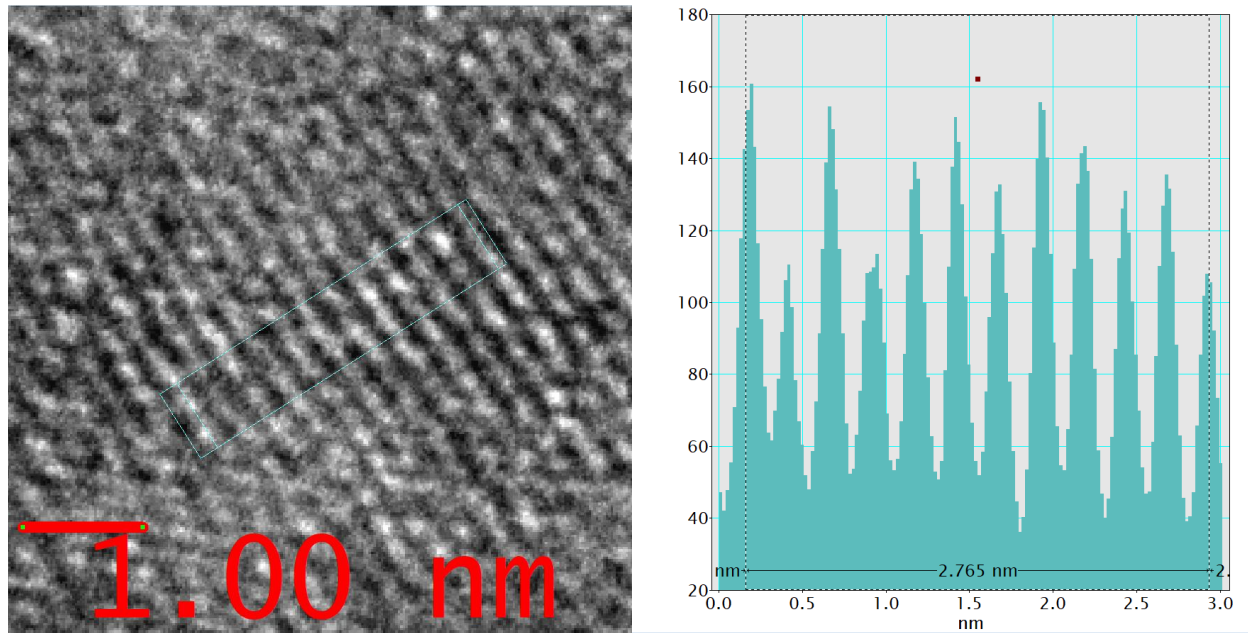


Figura 39 Imagen de la izquierda es de material SBA-15-Cu-SACC muestra planos atómicos de óxido cúprico, la herramienta de perfiles en Gatan Digital Micrograph proporciona la distancia interplanar que corresponde al plano (002) de la fase Tenorita, fue corroborada con ficha técnica cristalográfica ICDD:04-012-7238.

	DRX			Fisisorción N2		TEM	DRX	
Material	Distancia interplanar (nm) Plano (100)	Distancia interplanar (nm) Plano (110)	Distancia interplanar (nm) Plano (200)	Diámetro de poro (nm)	Área BET m <sup>2</sup> /g	Espesor de pared (nm)	Parámetro de red a <sub>0</sub>	Angulo θ
SBA-15-A	9.475	5.612	4.897	7.626	763.02	4.59	11.012	122.552
SBA-15-APTES	9.796	5.743	4.981	-	-	-	11.355	121.526
SBA-15-Py	9.755	5.74	4.969	-	-	5.19	11.318	121.893
SBA-15-Cu-SA	-	-	-	7.064	160.69	4.94	-	
SBA-15-B	10.18	5.977	5.201	8.051	831.56	3.82	11.805	121.674
SBA-15-Cu-SACC	10.19	5.967	5.191	6.154	242.71	5.25-	11.809	121.409

Tabla 2 Descripción de los materiales sintetizados.

Los análisis por HTEM a diferencia de los DRX son puntuales pues solo se tienen valores no muy representativos ya que la cantidad de partículas analizadas en TEM es mínima si se compara a un análisis en el un volumen de muestra analizada en la técnica de difracción por rayos X siendo más certera ésta última con mayor información recopilada como promedio. La Tabla 2 muestra resumen y comparativo de propiedades medibles por diferentes técnicas.

### Análisis químico elemental por SEM-EDS

#### SBA-15

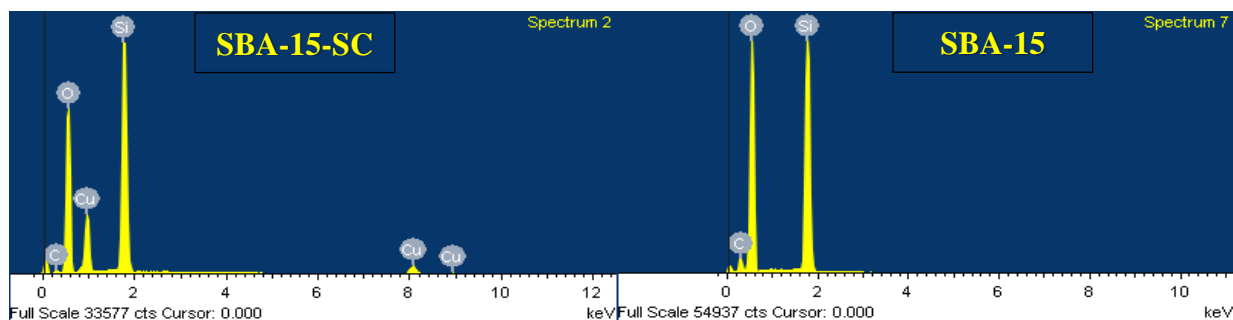


Figura 40 Espectro de absorción atómico a 15KeV, se muestran elementos contenidos en la muestras.

## SBA-15-A y sus modificaciones

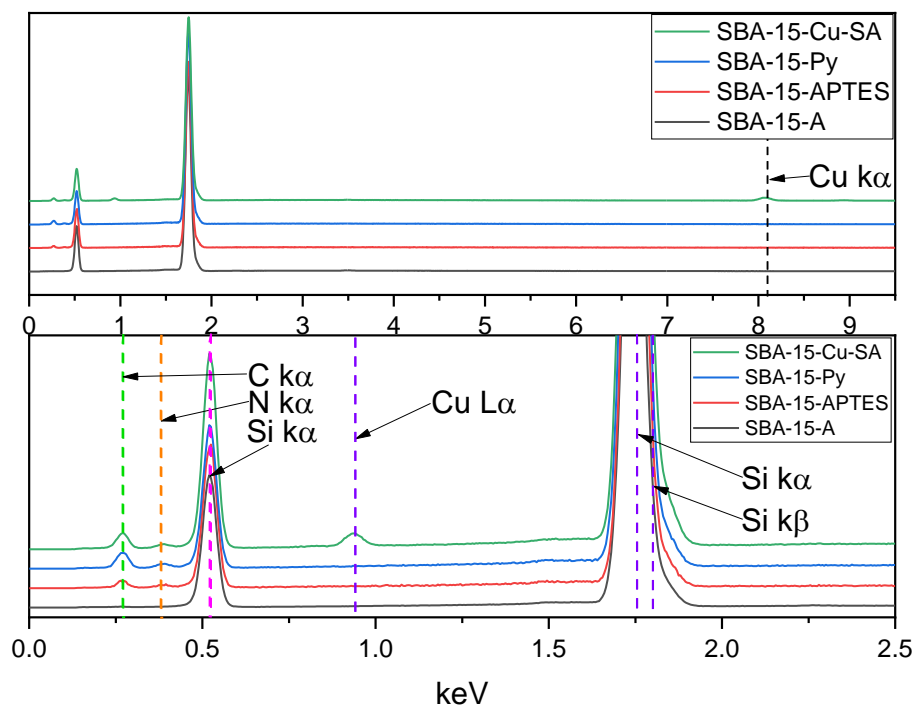


Figura 41 Espectro de absorción elemental del material SBA-A y su proceso de funcionalización, los análisis fueron tomados en aproximadamente 20mg de muestra en porta muestras de aluminio.

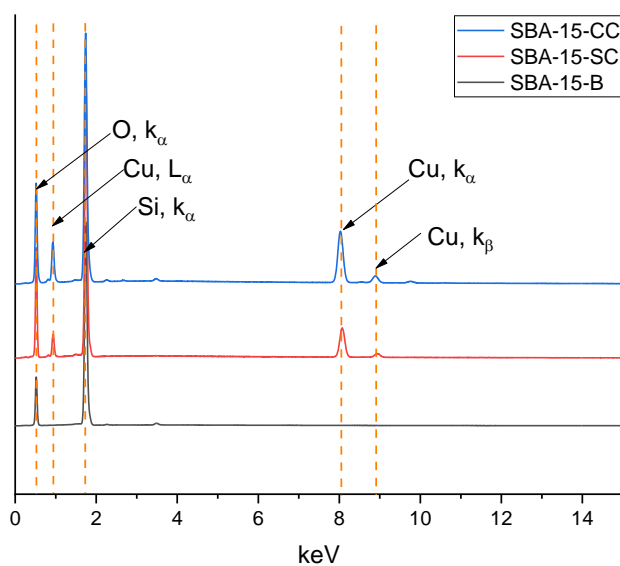


Figura 42 Espectro de emisión de elementos presentes en materiales y su proceso de impregnación y calcinación.

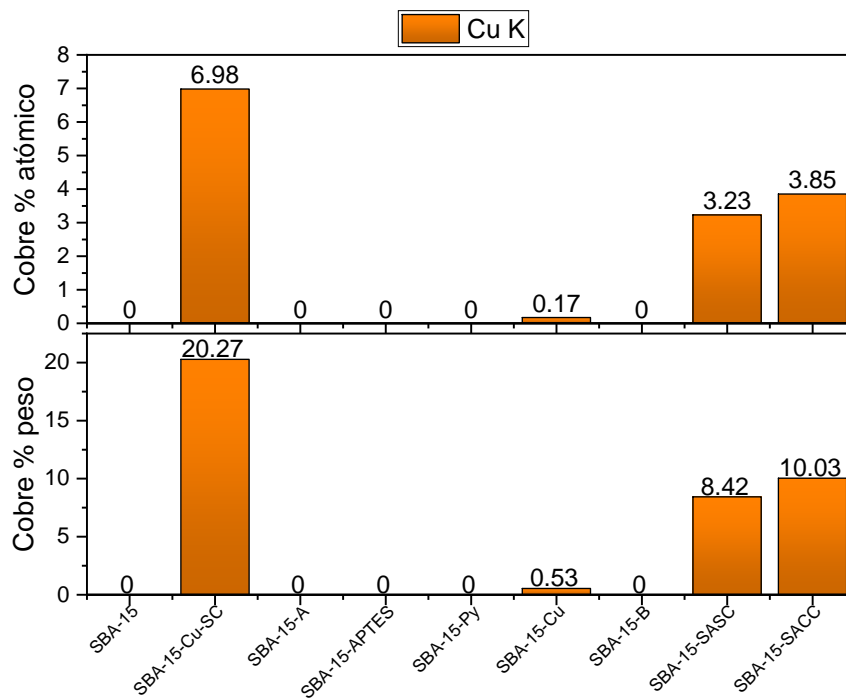


Figura 43 Carga de cobre en cada material analizado obtenidos por SEM-EDS.

En las Figuras 40, 41 y 42 se observa la presencia de los elementos que se agregan dependiendo del proceso al cual es sometido el soporte. El material con mayor carga de cobre fue el SBA-15-Cu-SC con el 20.27%w, por lo observado en los materiales SBA-15-SASC impregnado y calcinado, no tienen diferencias significativas ya que podrían encontrarse impurezas remanentes de la impregnación como nitratos, por lo que se esperaría un incremento de hasta 23%w en Cu, se muestran en grafico de barras, Figura 43.



## Análisis químico elemental por mapeo SEM-EDS

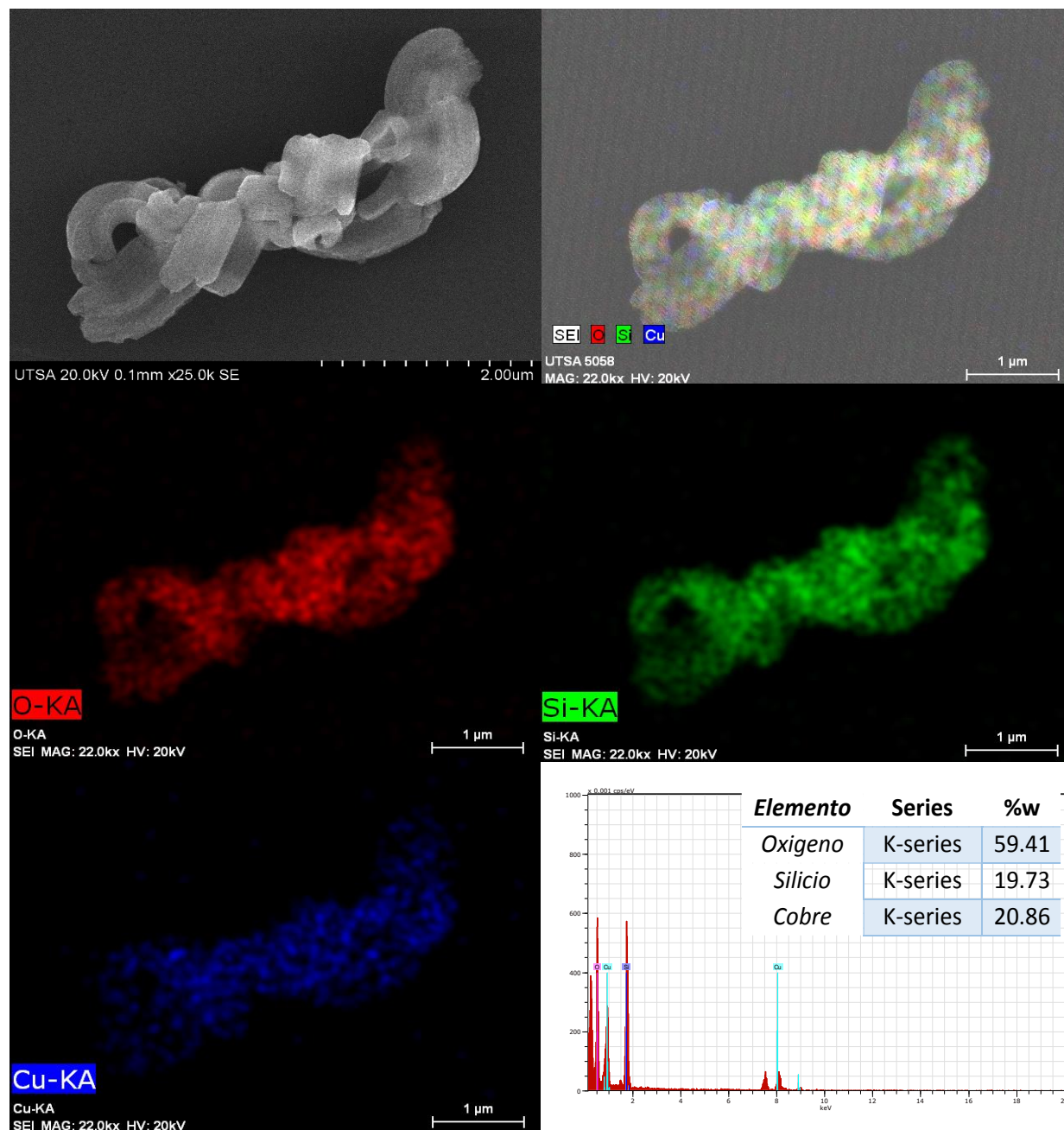


Figura 44 Mapeo elemental sobre un pequeño cúmulo de partículas realizado en modo STEM del material SBA-15-Cu-SASC, la carga de cobre sobre el soporte es variable si se miden partículas aisladas o en un volumen mayor el cual arroja mejor estadística, en esta imagen se corrobora la buena dispersión del metal.

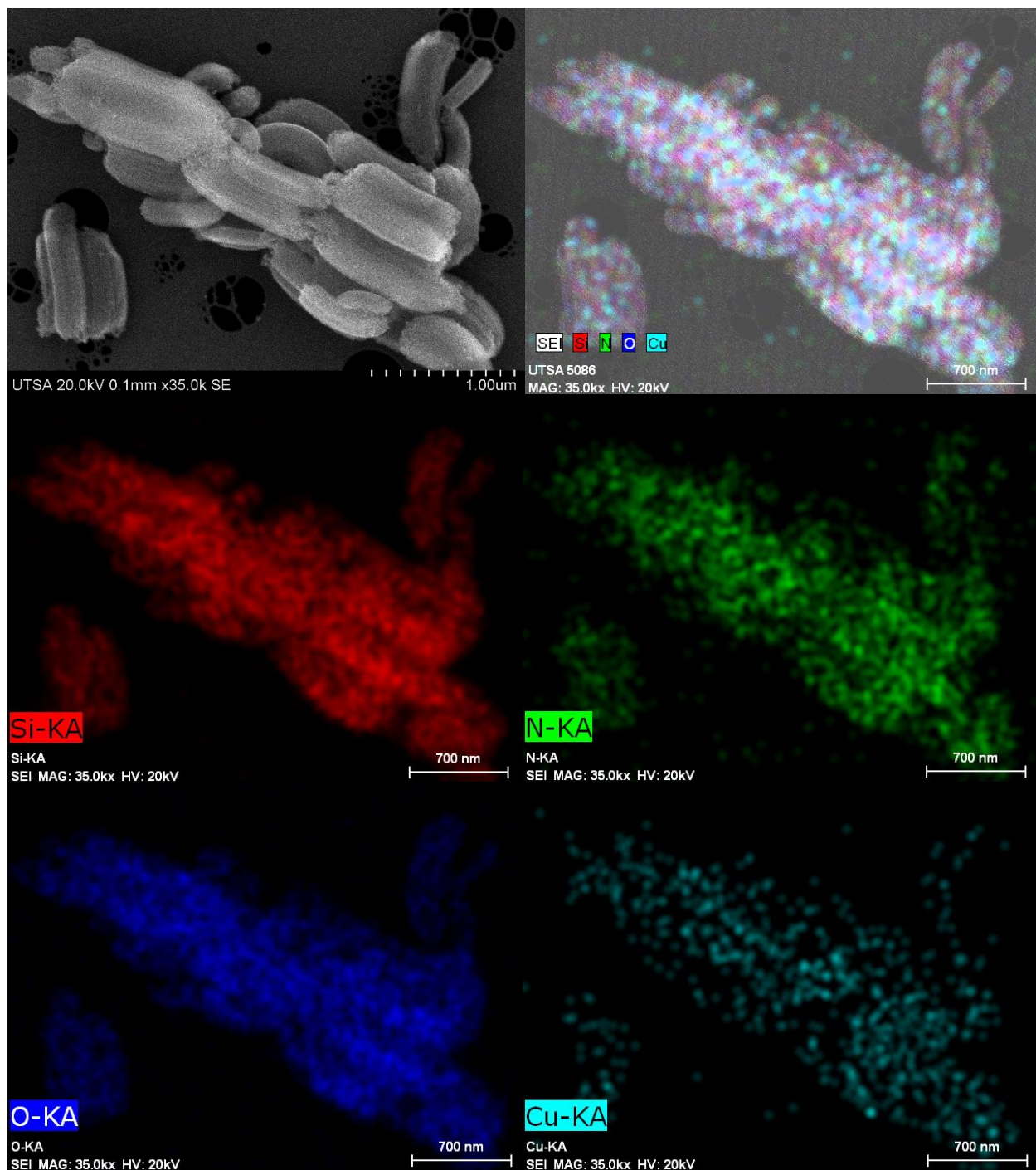


Figura 45 Mapeo elemental de pequeño cumulo de partículas en modo STEM, se muestra buena dispersión del cobre sobre el material SBA-15-Cu-SA.

## Caracterización por FTIR

El espectro de infrarrojo de los materiales obtenidos se muestra en la Figura 46 muestra bandas de absorción del material soporte cuya composición es  $\text{SiO}_2$  el cual muestra bandas de absorción características para grupos Si-OH en  $3740\text{cm}^{-1}$ , vibraciones Si-O-Si en  $1050\text{cm}^{-1}$ ,  $480\text{cm}^{-1}$  y  $630\text{cm}^{-1}$ , el agua absorbida en el material se observa a interacción con los -OH en  $3350\text{cm}^{-1}$  y  $1650\text{cm}^{-1}$  [27]. Los espectros azules muestran vibraciones de enlaces C-H de carbonos  $\text{sp}^3$  en  $1350\text{cm}^{-1}$  y  $2950\text{cm}^{-1}$  presentes en la funcionalización orgánica [28] que contiene al complejo de cobre, así como el estiramiento del C=N en  $1520\text{cm}^{-1}$ . Los materiales que fueron impregnados se muestran los espectros color amarillo, naranja y verde pertenecen a los impregnados y/o calcinados muestran bandas de absorción en  $490\text{cm}^{-1}$  y  $750\text{cm}^{-1}$  [29].

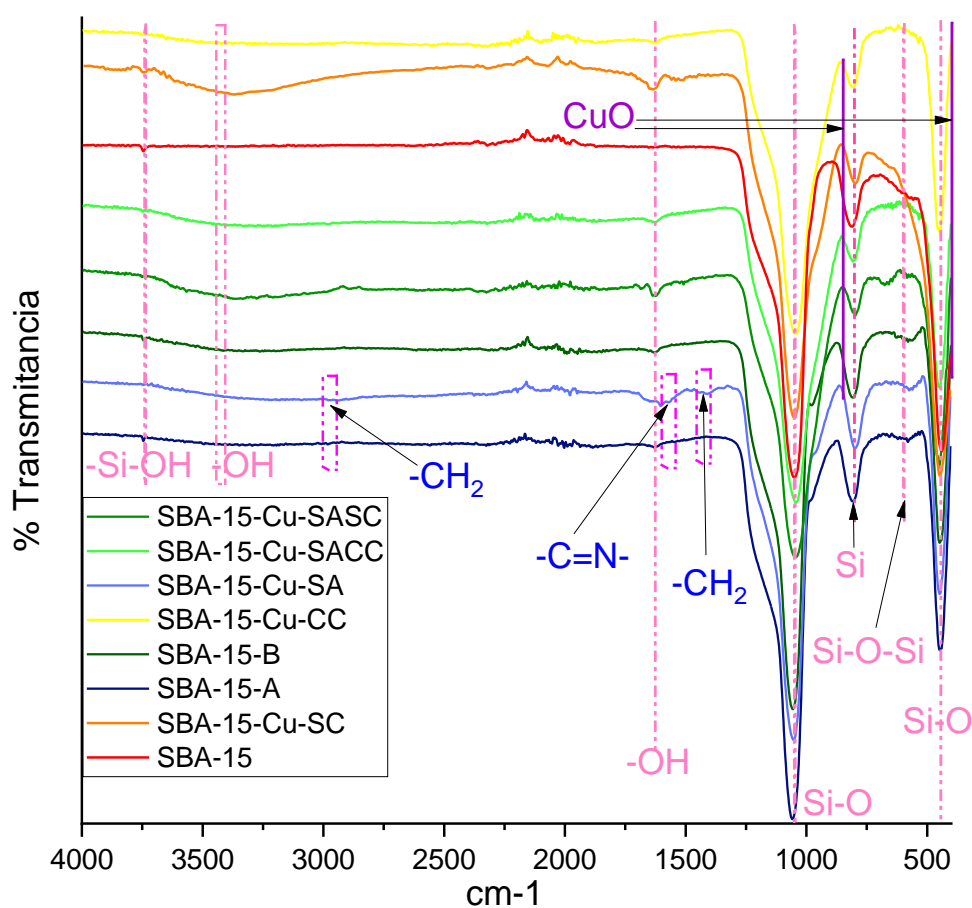


Figura 46 Espectros de infrarrojo de los materiales y su proceso de modificación tanto por impregnación (verdes y rojizas) como por funcionalización-complejo (azules).

## 5.2 Obtención de 1,2,3-triazol y reutilización de catalizadores

Como se observa en la Tabla 3 se llevaron a cabo varias evaluaciones en diferentes condiciones tanto en microondas como en condiciones normales (temperatura ambiente  $25^\circ\text{C}$ ) y agitación. De acuerdo al análisis elemental EDS no hay diferencia significativa en cuanto a los



materiales impregnados SBA-15-Cu-SASC y SBA-15-Cu-SC que contienen distinta carga en cobre ~10 y ~20%w respectivamente ya que ambos resultan con rendimientos similares, ambos materiales sin calcinar fueron los mejores en proporcionar buenos rendimientos al producto ya que sus respectivos tratamientos de calcinación le reducen la actividad, inclusive aún menor el que contiene mayor cobre.

Nombre de Material	Rendimiento %	Masa triazol obtenido (mg)	Condiciones
SBA-15-Cu-SACC	89.49%	210.3	Microondas
SBA-15-Cu-SASC	91.9%	216.2	Microondas
SBA-15-Cu-CC	52.09%	122.4	Agitación 12 h
SBA-15-Cu-SC	56.89%	133.7	Agitación 12 h
SBA-15-Cu-CC	85.06%	199.9	Microondas
SBA-15-SC	89.91%	211.3	Microondas
SBA-15-Cu	15.28%	35.9	Microondas
SBA-15-Cu	5.3%	12.46	Microondas

Tabla 3 Se muestran rendimientos y condiciones de cada material evaluado en la obtención de 1,2,3-triazol, \*muestra reevaluación del catalizador.

### Reevaluación catalítica de materiales

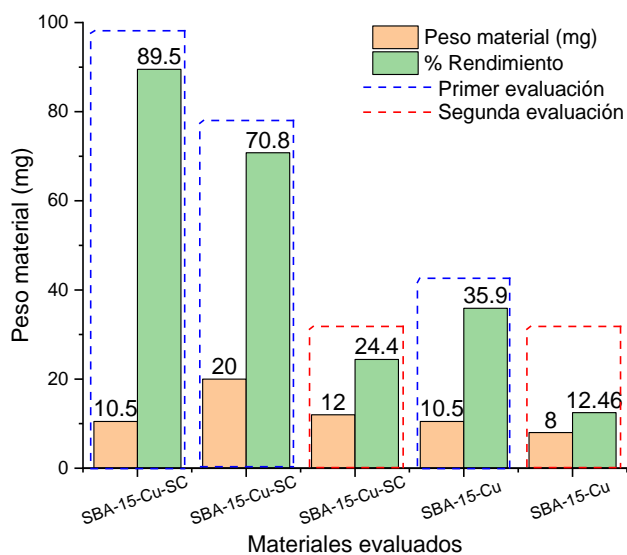


Figura 47 Resultados de evaluación y reevaluación catalítica de materiales.

El material con menor rendimiento fue el SBA-15-Cu-SA que fue modificado con complejo de cobre II, Figura 47.

Para la reutilización del material y por la poca disponibilidad del SBA-15-Cu-SASC, se decidió realizar la evaluación con el segundo material con mejor actividad que es el SBA-15-Cu-SC, así como por pérdida de filtrado se incrementó a 20mg de material como catalizador. Después del primer ciclo se recuperó una masa del catalizador de 12mg utilizados en segunda ronda el rendimiento bajó en un 66%.

### 5.3 Obtención de sales de triazolio

1-bencil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol

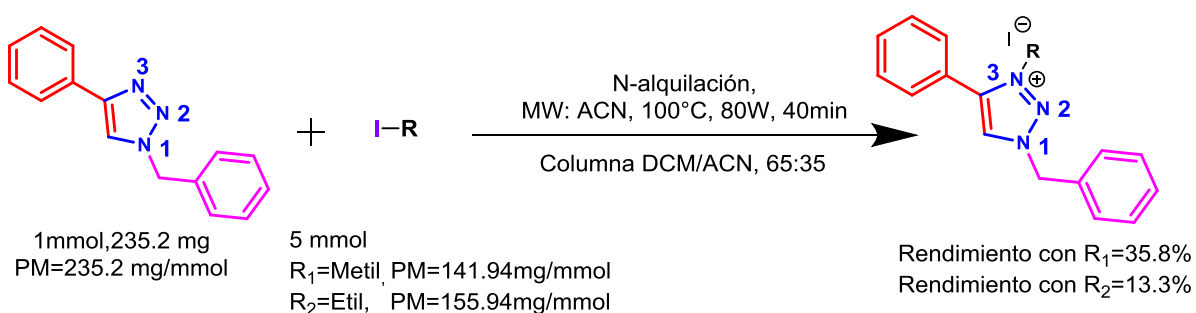


Figura 48 Esquema de reacción en la obtención de sales del 1,2,3-triazol 1,3,4-trisustituidos.

## Caracterización por FTIR

Las bandas de absorción características del triazol obtenido se muestran principalmente en la vibración N=N en  $1350\text{cm}^{-1}$ , N-N entre  $1100$  y  $1200\text{cm}^{-1}$  y del único carbono  $\text{sp}^3$  en  $1260\text{cm}^{-1}$ , la banda más pronunciada en yoduro de 1-becil-3metil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol es del enlace C-H en  $3050\text{cm}^{-1}$  y  $3100\text{cm}^{-1}$ , del mismo modo para el yoduro de 1-becil-3etil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol, que se muestran en Figura 49.

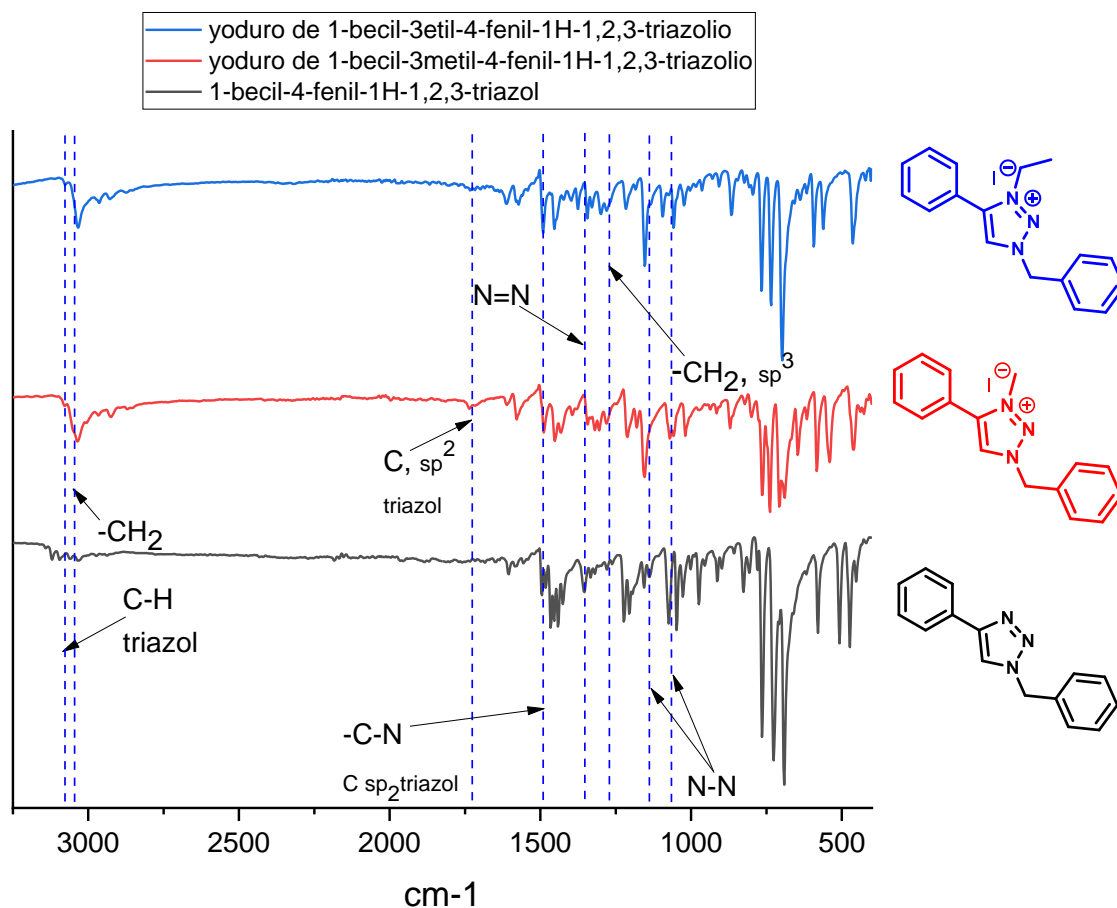


Figura 49 Espectro de infrarrojo del triazol 1-becil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol y sales 1,3,4-trisustituidas de triazol, el yoduro de 1-becil-3metil-4-fenil-1H-1,2,3-triazolio y 1-becil-3etil-4-fenil-1H-1,2,3-triazolio.

## Caracterización por RMN

### 1-becil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol

El análisis del espectro de RMN  $^1\text{H}$  se obtuvieron señales que indican la presencia del anillo de triazol. La señal  $\delta = 7.66\text{ ppm}$  del protón del heterociclo, la  $\delta = 5.57\text{ ppm}$  se tiene la señal simple que corresponde a los protones del metileno, las señales correspondientes a los grupos aromáticos se encuentran en  $m = 7.29\text{--}7.41$  y  $7.78\text{--}7.81$ , Figura 50 (superior). Se muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se tienen las señales a  $\delta = 54.36\text{ ppm}$  asignada al  $\text{CH}_2$ ,  $119.61\text{ ppm}$  y a  $148.36\text{ ppm}$

asignadas al CH del carbono cuaternario del anillo de triazol, respectivamente, Figura 50 (inferior), reportados por Ibtissem Jlalía [30].

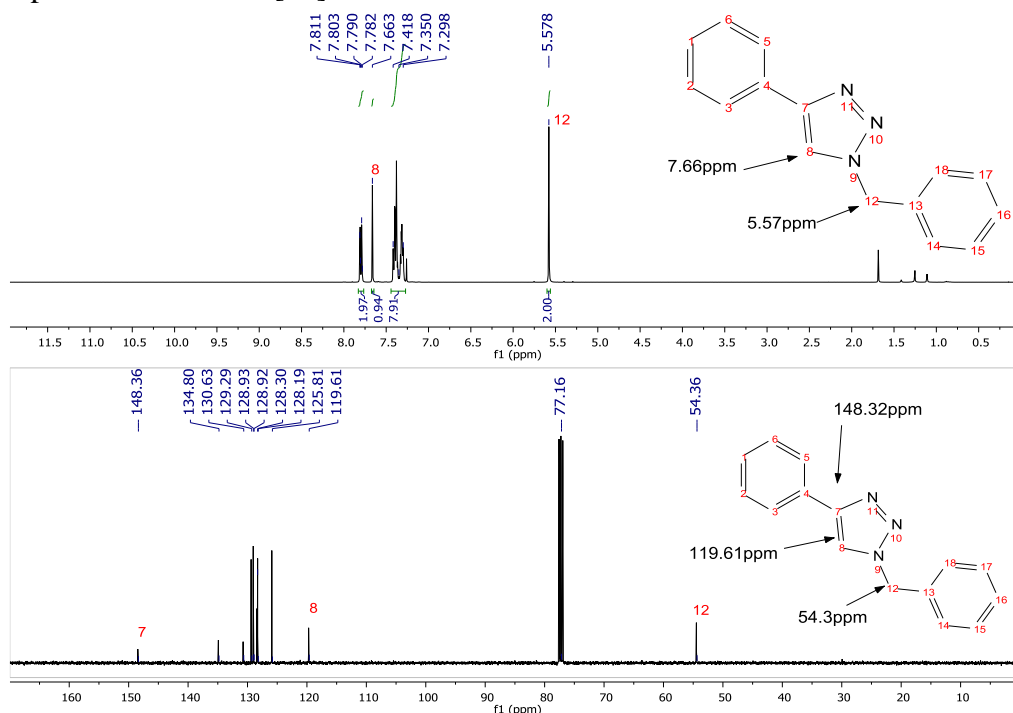


Figura 50 RMN- $^1\text{H}$  (superior) y RMN- $^{13}\text{C}$  (inferior) a 400 MHz, 1-bencil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol

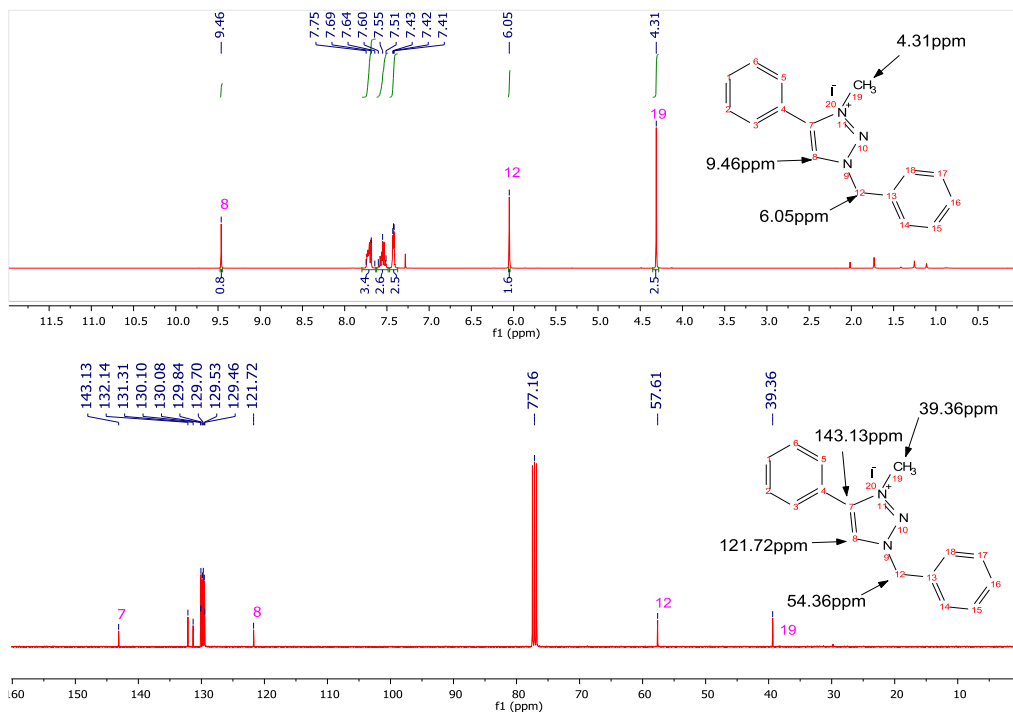


Figura 51 RMN- $^1\text{H}$  (superior) y RMN- $^{13}\text{C}$  (inferior) a 400 MHz, para yoduro de 1-bencil-3-metil-4-fenil-1H-1,2,3-triazolio.

*Yoduro de 1-bencil-3-metil-4-fenil-1H-1,2,3-triazolio*

El análisis del espectro de RMN  $^1\text{H}$  se observan señales que indican la presencia del anillo de triazol. La señal  $\delta = 9.46$  ppm del protón del heterociclo, la  $\delta = 6.05$  ppm se tiene la señal simple que corresponde a los 2 protones del metileno unido al fenilo y N, así como  $m = 39.36$  ppm asignadas al metilo, las señales correspondientes a los grupos aromáticos se encuentran en  $m = 7.41-7.51$  y  $7.55-7.75$ , Figura 51 (superior). Se muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , Figura 51 (inferior), se tienen las señales a  $\delta = 54.36$  ppm asignada al carbono posición **12**,  $\delta = 121.72$  ppm al carbono **8**,  $\delta = 148.36$  ppm al carbono **7** y finalmente  $\delta = 39.36$  ppm al carbono **19**.

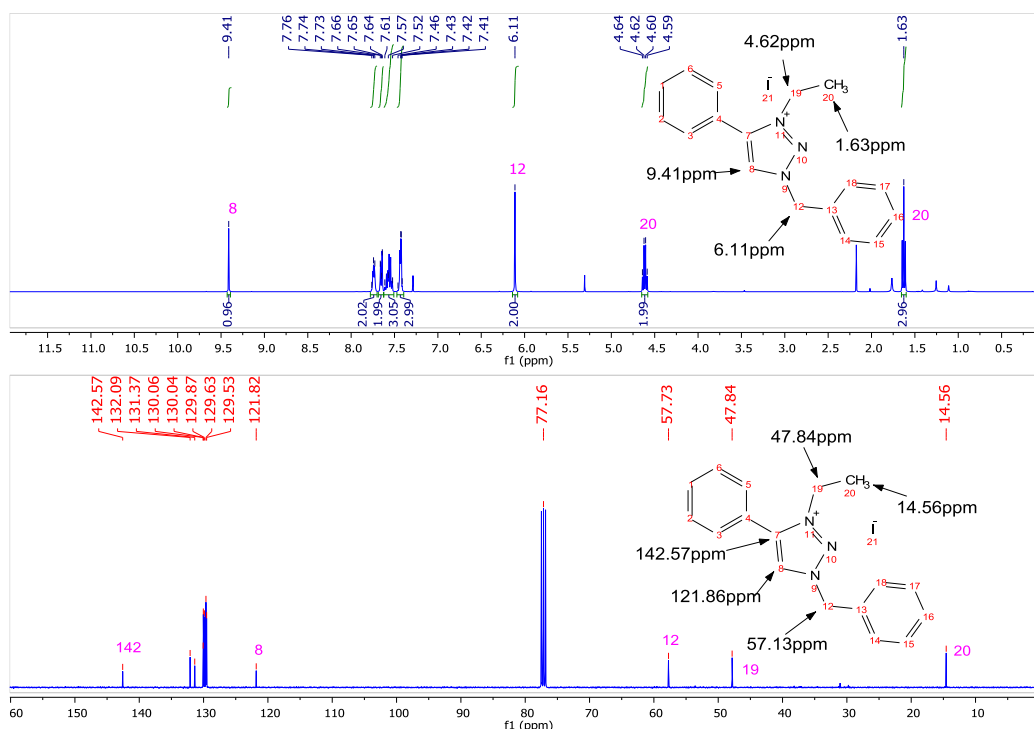


Figura 52 RMN- $^1\text{H}$  (superior) y RMN- $^{13}\text{C}$  (inferior) a 400 MHz, para yoduro de 1-bencil-3-etil-4-fenil-1H-1,2,3-triazolio.

*Yoduro de 1-bencil-3-etil-4-fenil-1H-1,2,3-triazolio*

El análisis del espectro de RMN  $^1\text{H}$  se muestran las señales que indican la presencia del anillo de triazol. La señal  $\delta = 9.41$  ppm del protón del heterociclo, la  $m = 6.11$  ppm se tiene la señal simple que corresponde a los protones del metileno, el metileno en posición **19**  $m = 4.62$  ppm, el metilo en **20**  $m = 1.63$  ppm, las señales correspondientes a los grupos aromáticos se encuentran en  $m = 7.41-7.57$  y  $7.61-7.76$ , Figura 52 (superior). Se muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , Figura 52 (inferior), se tienen las señales a  $\delta = 57.13$  ppm asignada al carbono posición **12**,  $\delta = 121.86$  ppm al carbono **8**,  $\delta = 142.57$  ppm al carbono **7**,  $\delta = 47.84$  ppm al carbono **19**, finalmente carbono **20** en  $\delta = 14.56$  ppm.

## Caracterización por análisis térmico

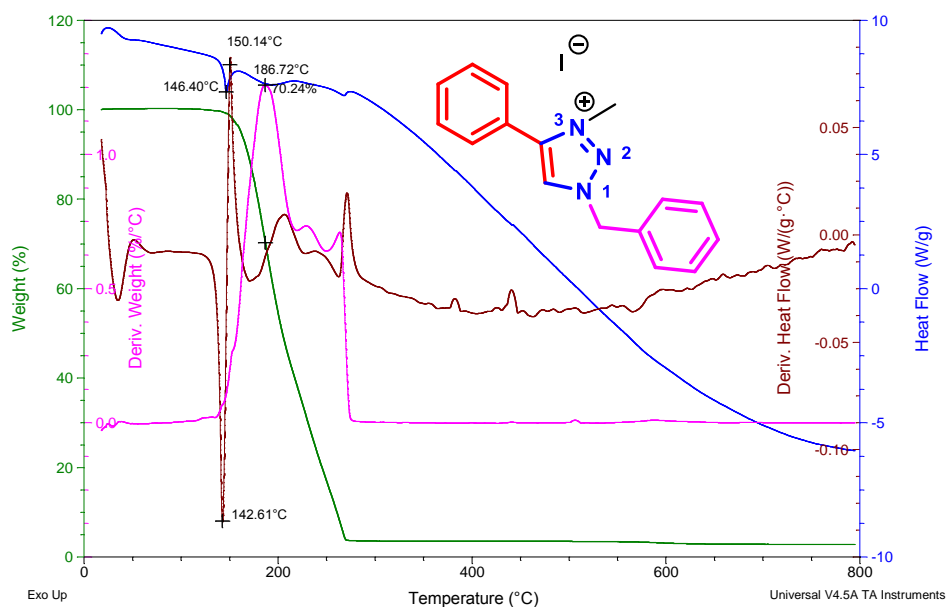


Figura 53 Análisis térmico del compuesto obtenido: *yoduro de 1-bencil-3-metil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol*

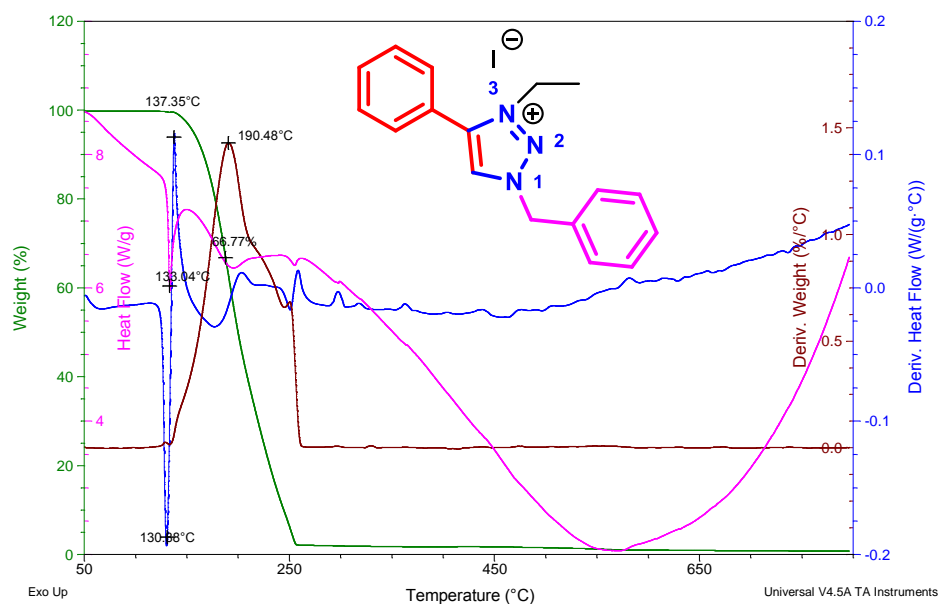


Figura 54 Análisis térmico del compuesto obtenido: *yoduro de 1-bencil-3-etil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol*

El punto de fusión del 1,2,3-triazol fue de 127-128°C el cual corresponde con el reportado en la literatura [31], así como el *yoduro de 1-bencil-3-metil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol* con 145-147°C, con los datos obtenidos de análisis térmico se deduce la temperatura de fusión del *yoduro de 1-bencil-3-etil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol* la cual es de 133.04°C, el punto de fusión es importante

en las sales iónicas, se muestran las Figuras 53 y 54 temperaturas de fusión muy cercanas a la temperatura de descomposición.

## 6 Conclusiones

Se prepararon materiales tipo SBA-15-Cu por tres métodos diferentes, impregnación, impregnación-calcinación y funcionalización complejo-metálico.

Por las técnicas de difracción de rayos X de polvos, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X y espectroscopía de infrarrojo, se caracterizaron los materiales SBA-15-Cu.

Los materiales tipo SBA-15-Cu fueron evaluados como catalizadores en una reacción “Click” de tres componentes en ausencia de agente reductor, en la síntesis de 1-bencil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol.

Al realizar la evaluación catalítica, el catalizador SBA-15-Cu-SASC con 10%w de cobre resultó con mejor actividad, en la síntesis de 1-bencil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol.

Se sintetizaron las sales de triazolío: yoduro de 1-bencil-3-metil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazolio y el yoduro de 1-bencil-3-etil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol.

Los productos orgánicos se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de proton y carbono 13 y espectroscopia de infrarrojo.

## 7 Referencias

- [1] L. G. Green, V. V. Rostovtsev, V. V. Fokin y K. B. Sharpless, «A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper (I)- catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes.,» *Angew. Chem Int.*, vol. 41, n° 14, pp. 2596-2599, 2002.
- [2] A. K. Feldman, B. Colasson y V. V. Fokin, «One-Pot Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles from In Situ Generated Azides,» *Organic Letters*, vol. 6, n° 22, pp. 3897-3899, 2004.
- [3] D. Mendoza-Espinosa, R. González-Olvera, C. Osornio, . G. E. Negrón-Silva y R. Santillan, «Versatile O- and S-functionalized 1,2,3-triazoliums: ionic liquids for the Baylis–Hillman reaction and ligand precursors for stable MIC-

- transition metal complexes,» *New Journal of Chemistry*, vol. 39, pp. 1587-1591, 2015.
- [4] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, Z. Dongyuan y Stucky, «Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores,» pp. 348-354, 2016.
- [5] J. P. Thielemann, F. Girgsdies y R. Schlögl, «Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up,» *Beilstein J. Nanotechnol*, vol. 2, p. 110–118, 2011.
- [6] G. Gómez, J. A. Botas y D. P. Serrano, «Hydrogen production by methane decomposition over pure silica SBA-15 materials,» vol. 277, *Catalysis Today*, 2016, pp. 152-160.
- [7] M. Gondal, M. Suliman y M. Dastageer, «Visible light photocatalytic degradation of herbicide (Atrazine) using surface plasmon resonance induced in mesoporous Ag-WO<sub>3</sub>/SBA-15 composite,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 425, p. 208–216, 2016.
- [8] T. Pinto, P. Arquillière, V. Dufaud y L. Frédéric, « Isomerization of n-hexane over Pt- H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15 bifunctional catalysts: Effect of the preparation method on catalytic performance,» *Applied Catalysis A: General*, pp. 44-51, 2016.
- [9] L. Zi-Wei, B. Na, L. Yu, S. Jing y Y. Hui, « Preparation and luminescence properties of TbPO<sub>4</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 composites,» *Journal of Luminescence*, pp. 348-354, 216.
- [10] L. An-Hui y F. Schüth, «Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials,» *Advanced Materials*, vol. 18, p. 1793–1805 , 2006.
- [11] I. Jalia, F. Gallier, N. Brodie-Linder, J. Uziel y J. Augé, «Copper(II) SBA-15:Areusablecatalystforazide–alkyne cycloaddition,» *Journal ofMolecularCatalysisA:Chemical*, vol. 39, p. 56–61, 2014.
- [12] R. González-Olvera, C. I. Urquiza-Castro, . N.-S. G. E., D. Angeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, A. Gutiérrez-Carrillo, . V. H. Lara, R. Santillan y J. A. Morales-Serna, «Cu-Al mixed oxide catalysts for the azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water,» *RSC Advances*, vol. 6, pp. 63660- 63666, 2016.
- [13] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless y F. Valery V., «Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, nº 1, p. 210–216, 2005.



- [14] H. C. Kolb , M. G. Finn y K. B. Sharpless, «Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, pp. 2004-2021, 2001.
- [15] A. Franco-Vega, E. Palou y N. Ramírez-Corona, «Líquidos iónicos: una alternativa “verde” para procesos de extracción en la industria de alimentos,» *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, pp. 15-26, 2014.
- [16] S. Aparicio, M. Athilan y F. Karadas, «Thermophysical properties of pure ionic liquids: Review of present situation,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 9580-9595, 2010.
- [17] D. Gendazewska y E. Liwarska-Bizukojc, «Comparison of imidazolium ionic liquids and traditional organic solvents: effect on activated sludge processes. Water,» *Science and Technology*, vol. 68, pp. 2654-2660, 2013.
- [18] B. Clare, A. Sirwardana y D. MacFarlane, «Synthesis, purification and characterization of ionic liquids,» *Topics in current chemistry: ionic liquids*, pp. 1-39, 2009.
- [19] K.-B. Smith, B. R-H y G.-A. Leeke, «Solubilities of Pharmaceutical Compounds in Ionic Liquids,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, pp. 1894-1898, 2011.
- [20] F. Castillo Borja, «Líquidos Iónicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones,» *Conciencia Tecnológica*, nº 49, pp. 52-56, 2015.
- [21] Z. Yacob y J. Liebscher, «1,2,3-Triazolium Salts as a Versatile New Class of Ionic Liquids,» de *Ionic Liquids - Classes and Properties*, InTech, 2011, pp. 3-22.
- [22] A. K, Medina-Mendoza, M. Cortés-Jácome y J. A. Toledo-Antonio, «Highly dispersed uniformly sized Pt nanoparticles on mesoporous Al-SBA-15 by solid state impregnation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 106, pp. 14-25, 2011.
- [23] S. Roy, T. Chatterjee, M. Pramanik y A. Singha Roy, «Cu(II)-anchored functionalized mesoporous SBA-15: An efficient and recyclable catalyst for the one-pot Click reaction in water,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 386, p. 78–85, 2014.
- [24] N. Brodie-Linder, R. Besse, F. Audonnet, S. LeCaer, J. Deschamps, M. Impérator-Clerc y C. Alba-Simionesco, «The key to control Cu II loading in silica based mesoporous materials,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 132, p. 518–525, 2010.
- [25] P. C. Bulman , G. R. Stephenson, J. Harveya y A. M. Z. Slawinb, «Ruthenium-Free Preparation of 1,5-Disubstituted Triazoles by Alkylative Debenzylation of 1,4-Disubstituted Triazoles,» *Synlett*, vol. 27, p. 2500–2504, 2016.

- [26] P. Ugliengo, M. Sodupe, F. Musso, I. J. Bush y R. Orlando, «Realistic Models of Hydroxylated Amorphous Silica Surfaces and MCM-41 Mesoporous Material Simulated by Large-scale Periodic B3LYP Calculations,» *Advanced Materials*, vol. 20, p. 4579–4583, 2008.
- [27] A. Danon, P. C. Stair y E. Weitz, «FTIR Study of CO<sub>2</sub> Adsorption on Amine-Grafted SBA-15: Elucidation of Adsorbed Species,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 15, p. 11540–11549, 2011.
- [28] M. C. A. S. y Z. X. S., «Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials,» *J. Phys. Chem.*, vol. 107, pp. 12650–12657, 2003.
- [29] D. Dubal, D. Dhawale, R. Salunkhe, V. Jamdade y C. Lokhande, «Fabrication of copper oxide multilayer nanosheets for supercapacitor application,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 492, p. 26–30, 2010.
- [30] J. Ibtissem, M. Faouzi, H. Jean y G. Christian, «Flash” Solvent-free Synthesis of Triazoles Using a Supported Catalyst,» *molecules*, vol. 14, pp. 528–539, 2009.
- [31] H. Gallardo, G. Conte y F. Bryk, «Synthesis and evaluation of 1-alkyl-4-phenyl-[1,2,3]-triazole derivatives as antimycobacterial agent,» *J. Braz. Chem. Soc*, vol. 6, p. 18, 2007.